



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



3 3433 06906884 3







B e i t r ä g e ,
zur
Chemie und Physik
in V e r b i n d u n g

mit

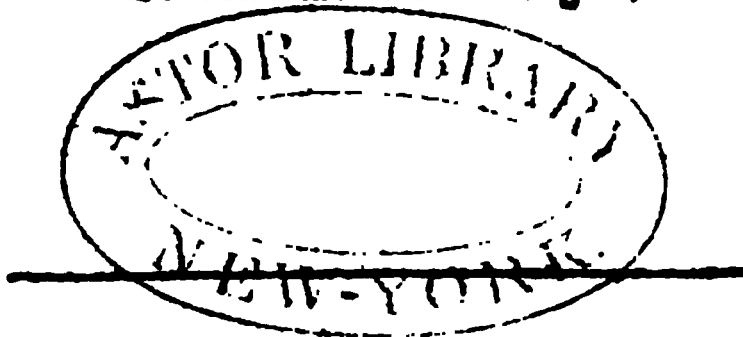
***J. J. Bernhardt, J. Berzelius, C. F. Bucholz, L. v. Crell,
A. F. Gehlen, C. J. Theod v Grotthufs, J. P. Heinrich,
S. F. Hermbstädt, F. Hildebrandt, M. H. Klaproth,
H. C. Oersted, C. H. Pfaff, T. J. Seebeck,
C. S. Weiss***

herausgegeben,

v o m

Dr. J. S. C. Schweigger,

**Professor der Chemie und Physik am physikotechnischen
Institute zu Nürnberg und Mitglieder der physikal. medic.
Gesellschaft zu Erlangen.**



DORN

IV. Band.

Mit zwei Kupfertafeln.

N ü r n b e r g
in der Schrag'schen Buchhandlung.

1 8 1 2.

Inhaltsanzeige

des vierten Bandes.

Erstes Heft

Seite

Bemerkungen über die Eigenthümlichkeit der Ameisensäure;
von *A. F. Gehlen*. Der physikal. - mathemat. Klasse der
königl. Baier. Akad. der Wiss. vorgelegt d. 30. Decemb.
1809. 1

Versuche und Ansichten über die vegetabilische und thie-
rische Kohle, zur Begründung einer Theorie ihrer Far-
be - Geruch - und Geschmack - zerstörenden Wirkungen;
von *F. C. Vogel*, Apotheker zu Bayreuth. 42

Ueber die neue von Kirchhof entdeckte Zuckergewinnung
von *J. C. G. Schrader*. 108

Auszug eines Schreibens des Herrn Akademikers Nasse zu
Petersburg an Hrn. Professor *Jahn* über Kirchhof's neue
Zuckerbereitung und über Essigbildung ohne Gährung. 111

Ueber Gediogeneisen und besonders über eine noch nicht
bekannte, im Mailändischen gefundene, Gediogeneisen-
masse; von *E. F. F. Chladni*. (Ein Auszug aus einer in

der Sitzung der mathemat.-physikal. Klasse der Königl. Akademie der Wissensch. zu München am 27. Jan. 1812. vorgeles. Abhandl.)	116
---	-----

Beilage I.

Chronolog. Verzeichniss der herabgefallenen Stein- und Eisenmassen; von <i>E. F. F. Chladni</i>	1
Nachschreiben d. H.	20

Auszug des meteorologischen Tagebuches zu St. Emmeran in Regensburg: September 1811.

Zweites Heft.

Versuche und Ansichten über die Natur der rauchenden Schwefelsäure, und über das Verhalten dieser Säure zum Schwefel und Phosphor, von <i>F. C. Vogel</i> , Apotheker zu Bayreuth.	121
Ueber Gold- und Silberscheidung, vom Prof. <i>Schnaibert</i> zu Moskau. (Aus einem Schreiben des Hrn. Akademik. <i>Gehlen</i> an den Herausg.)	159
Ueber das Gas aus den Aachener Schwefelquellen. (Als Nachtrag zu Bd. 2. S. 165 — 189.) Aus einem Schreiben des Hrn. Akademik. <i>Gehlen</i> a. d. Herausg.	169
Einige Bemerkungen über Hrn. <i>Configliachi's</i> Prüfung meiner Theorie der electrischen Meteore, von <i>J. J. Prechtl</i> , kais. königl. Direkt. und Prof. in Wien.	177

Inhaltsanzeige

Seite

Analyse eines ungewöhnlichen Harns, vom Hrn. Profess.

Wurzer. Im Auszuge übers. aus dessen Prorectorats-
programme. Maib. 1810 von *Hildebrandt.* . . . 189

Eine neue Art Harnstein unter dem Namen Blasenoxyd

(oxyde cystique), beschrieben von *Will. Hyde Wollaston.*

Im Auszuge übers. aus den *Annales de Chimie.* LXXVI.

S. 21. von *Hildebrandt* 195

Darstellung der Versuche des Apothekers Robiquet über

die Canthariden, von *W. L. Bachmann,* Apotheker-Ge-

hülfen zu Culmbach. 198

Resultate der Versuche über den Phosphor von *Thenard.* 212

Nachschreiben des Herausgeb. über *Heinrichs* Versuche mit

Phosphor. 215

B e i l a g e II.

Bemerkungen zu *Chladni's* chronologischem Verzeichnisse

der vom Himmel gefallenen Steine, vom Prof. *Kanne.* . . 2

Nachschreiben des Herausgeb. 6

Auszug des meteorologischen Tagebuches zu *St. Emmeran*

in Regensburg: October, November 1811.

D r i t t e s H e f t.

Analyse der sogenannten natürlichen Bleiglätte, vom Prof.

John. 219

Chemische Untersuchung der sogenannten rothen Bleierde

aus Kall im Roer-Departement, vom Profess. *John.* 227

	Seite
Ueber ein dunkel - olivengrünes Fossil aus Gökum nördlich Dannemora, von <i>J. v. Lobo</i> , Königl. Portug. Gesandten zu Stockholm.	236
Nachtrag zu den Versuchen über die Grenzen der Ver- brennlichkeit gasförmiger Flüssigkeiten, von <i>Theod. v.</i> <i>Grotthufs</i> . Aus einem Briefe an den Herausgeh.	238
Erfahrungen und Bemerkungen über die Verfahrungsarten der Herren Doyeux, Barruel, Isnard, Drappiez, Hermb- städt und Achard den Zucker aus Runkelrüben darzustel- len, von <i>K. A. Neumann</i> , Prof. der Chemie und Tech- nol. in Prag.	259
Einige Notizen über Zuckerbereitung aus Stärkmehl.	304
Versuche über den Stickstoff, über das Ammoniak und das Ammonium-Amalgam, von <i>Humphry Davy</i> . Uebers. aus den <i>Annal. de Chimie</i> , Bd. 65. S. 62 f. u. dem <i>Journ.</i> <i>de Physique</i> , Bd. 71. S. 85 ff.	309
Vermischte chemische Bemerkungen über den Sauerstoffge- halt des Ammoniaks, über Zerlegung des Schwerspathes und über hydrothionsauren Kalk, vom Prof. <i>Döbereiner</i> in Jena	342
Blausäure in Baumrinden, beobachtet vom Apotheker <i>G.</i> <i>W. Bergeman</i> , in Berlin. (Aus einem Schreiben vom 1sten März an den Akademik. <i>Gehlen</i>	346
Auszug des meteorologischen Tagebuches zu St. <i>Emmeran</i> in Regensburg: December 1811.	

Viertes Heft.

- Erfahrungen und Bemerkungen über die Verfährungsarten der Herren Deyeux, Barruel, Isnard, Drappiez, Hermbstädt und Achard, den Zucker aus Runkelrüben darzustellen: von K. A. Neumann, Prof. der Chemie und Technologie in Prag. (Fortsets. der Abhandl. Bd. 4. S. 269 f.) 348**
- Chemische und physiologische Bemerkungen über den Saft der Ahornbäume und insbesondere des Feldahorns (*acer campestre* L.), vom Prof. Joh. Andr. v. Scherer, Ritter des österreich. kais. Leopoldordens in Wien. (Im Auszuge aus einer Abhandl. in den medicin. Jahrbüchern des österreich. Staates. 1811. Wien bei Beck. S. 204.) . . . 362**
- Ueber die Scheidung des Mangans vom Eisen, und das Verhältniß des Mangans gegen einige Reagentien, vom Prof. C. H. Pfaff, in Kiel. 368**
- Das atmosphärische Gas ist keine chemische Verbindung, sondern ein zur chemischen Verbindung strebendes Gemenge des Stickstoff- und Sauerstoffgases. Vom Prof. Döbereiner, in Jena. 384**
- Versuche über die Wirkung verschiedener Gasarten auf das Quecksilber ohne Temperatur-Erhöhung, von A. Vogel, in Paris. 395**
- Beitrag zur Kenntniß des Gerbestoffs und der Galläpfelsäure; von F. Sertürner, Apotheker in Elmbeck. . . 410**

Chemische Untersuchung des Campecheholzes und über die
Natur des Pigments in demselben, von *Chevrenl.* (Vor-
gelegt dem französ. Institut am 5ten Novemb. 1810.) Uc-
bers. von *P. F. John* 424

Resultate einer Abhandlung über den Schwefelalkohol. Vor-
gelesen im französ. Institute von *Clüzel.* (Mitgetheilt
von *A. Vogel* in Paris.) 459

Auszug des meteorologischen Tagebuches zu *St. Emmeran*
in Regensburg: Januar 1812.

B e m e r k u n g e n
über die
*Eigenthümlichkeit der Ameisensäure *);*

VON

A. F. G E H L E N .

(Der physikalisch-mathematischen Klasse der königl. Akad.
d. W. vorgelegt den 30. Decemb. 1809.)

E r s t e A b t h e i l u n g .

1. **D**ie Chemie bietet mehrere Beispiele dar, wie sie, nicht mehr sehr weit von einem Ziele, wegen Nichtbeachtung des bereits zurückgelegten Weges weit zurückschritt, so daß es vieler Arbeit bedurfte, sie wieder auf den vorigen Punkt zu bringen, von welchem ausgehend diese Arbeit weit fruchtbarer angewandt worden wäre, jenem Ziele näher zu kommen. Ein ähnliches Beispiel, sollte es auch Manchem von keinem sehr großen Belange scheinen, giebt uns die Ameisensäure.

Nachdem Mehrere schon die Beobachtung mitgetheilt hatten, daß blaue Blumen in einem aufge-

*) Aus dem dritten Bande der Denkschriften der Königl. Baier. Akad. d. W. S. 242—272.

führten Ameisenhaufen roth würden, richtete *John Wray* (Philos. Transact. 1670. Vol. V. No. 68. pag. 2063—2066) aufs Neue die Aufmerksamkeit darauf, indem er ähnliche Beobachtungen von Dr. *Hulse* und *Samuel Fischer* mittheilte. Letzterer schloß aus der ähnlichen Wirkung verschiedener Säuren, daß auch die von den Ameisen ausgespritzte Flüssigkeit, welche jenen Erfolg bewirkte, eine Saure seyn müsse. Er fand, daß durch Destillation der Ameisen, entweder für sich oder mit Wasser, auch wirklich eine Saure erhalten werde, dem Essig- oder dem Grünspangeiste ähnlich, welche mit Eisen eine zusammenziehende Tinctur und Eisensafran gebe und mit Blei einen guten Bleizucker. Letzterer zeichne sich vor dem mit Essig bereiteten dadurch aus, daß er durch die Destillation denselben sauren Spiritus zurück gebe, wogegen man von dem gewöhnlichen Bleizucker nur brenzliches Oel und ein nicht saures Wasser erhalten.

Seitdem hat dieser Gegenstand von Zeit zu Zeit mehrere Chemiker beschäftigt; doch begnugten sie sich meistens, die Gegenwart einer Saure darzuthun, ohne weiter ihre Natur zu untersuchen, wie z. B. *Homborg* (Mém. de l'Academie A. 1712, p. 269), *C. Neumann* (Méd. Chymie 1753, Bd. 3. S. 58—67), der 1728 auch bemerkte, daß die Ameisen in der Destillation mit Wasser ein ätherisches Oel geben, (was jedoch früher schon von *Sperling* — Dissert. de chymica formic. analysi. Viteb. 1689 — geschehen war) und die in physiologischer Hinsicht interessante Beobachtung mittheilt, daß die sogenannten Ameiseneier, welche bereits vollkommene Ameisen enthielten, als er sie auf gleiche Art, wie die Ameisen, behandelte, nicht das Mindeste von Saure gaben.

(S. 55. a. a O.). Der erste, welcher die Säure selbst einer genauern Prüfung und Vergleichung, in ihrem Verhalten zu verschiedenen Körpern, unterwarf, ist der genaue *Marggraf* (Chem. Schriften 1768, 1. Th. S. 320 — 330). Er fand zugleich in den Ameisen auch noch ein fettes Oel. Die Säure untersuchte er in ihrem Verhalten mit Kali und Natron, dem Kalk, und mit verschiedenen Metallen und Metalloxyden, und erhielt aus dem Erfolge seiner Versuche das Ergebniss: daß sie zwar der Essigsäure nahe komme, doch nicht in allen Stücken ihr gleich sey. Am ausführlichsten und gründlichsten aber haben *J. Afzelius Arvidson* und *Peter Oehr*n diese Säure untersucht, (Dissertat. chemica de acido formicarum, Lipsiae 1777. 4, übersetzt in *Baldinger's* neuem Magazin für Aerzte, 2. Bds. 2. St. S. 102—129). Sie prüften vorzüglich ihr Verhalten zu den verschiedenen Alkalien, Erden und Metallen, und die Eigenschaften der daraus entstehenden Verbindungen. Aus der Verschiedenheit der letztern von denen der Essigsäure thun sie auf eine überzeugende Art die Eigenthümlichkeit der Ameisensäure dar: indem, unter andern, letztere mit dem *Kalk* spathförmige, schön durchsichtige, Krystalle bildet von würflicher, meist schrägwürflicher, Gestalt, die an der Luft beständig, bei mittlerer Temperatur in acht Theilen Wasser auflöslich, im Alkohol unauflöslich, sind; wogegen die Essigsäure damit nadelförmige, an der Luft verwitternde, im Wasser leicht auflösliche Krystalle giebt, die auch im Weingeist auflöslich sind. Die *Bittererde* eszeugt mit der Ameisensäure ein im Wasser schwer, im Alkohol gar nicht auflösliches Salz, das in kleinen haarförmigen durchsichtigen Krystallen anschießt, welche, von einem Mit-

telpunkte ausgehend, halbkugelige Zusammenhäufungen bilden; wogegen die Essigsäure mit ihr eine an der Luft zerfließliche, in Alkohol leicht auflösliche, Masse hinterläßt. Das *Kupferoxyd* schießt mit der Ameisensäure in schön blauen, würfligen, durchsichtigen Krystallen an, welche an der Luft zu einem weissen Pulver zerfallen, und in der Hitze keine Säure ausgeben; wovon die Beschaffenheit der Krystalle des essigsauren Kupfers in Gestalt, Farbe, Verhalten im Feuer u. s. w. gänzlich abweicht. Mit dem *Zinkoxyd* tritt die Ameisensäure zu einer Verbindung zusammen, von der schon *Marggraf* bemerkt, „dafs sie in gar artigen festen Krystallen, ganz anderer Art, als das essigsaure Zink, anschiesse“ und von welcher *Arvidson* und *Oehrn* anführen, dafs sie mehrentheils zusammengewachsene Krystalle gebe; die aber bisweilen genau würflig, klar wie Glas, und so schwer auflöslich wären, dafs sie in mittler Temperatur 20 Theile Wasser erforderten; die Essigsäure hingegen bildet mit dem Zink sechseitige oder rautenähnliche Blätter von talkartigem Ansehen. Mit dem rothen *Quecksilberoxyde* verbindet die Ameisensäure sich fast gar nicht, wie ebenfalls schon *Marggraf* bemerkte, sondern sie stellt es grössten Theils zu laufendem Quecksilber wieder her, da die Essigsäure solches reichlich auflöst. Endlich drücken die beiden schwedischen Chemiker ihren Beweisen für die Eigenthümlichkeit der Ameisensäure dadurch das Siegel auf, dafs diese, zu einem gleichen specifischen Gew. mit der Essigsäure gebracht, in ihrer Sättigungscapacität für die Basen von letzterer gar sehr abweiche, und dafs sie die Essigsäure aus ihren Verbindungen austreibe. Auch

urde seitdem diese Eigenthümlichkeit von den Chemikern anerkannt. Zwar erregte *Hernbstädt*, welcher die Darstellungsart der Säure verbesserte, und mehrere Punkte in der chemischen Untersuchung der Ameisen selbst näher bestimmte, Zweifel über dieselbe. (Dessen physikalisch-chemische Versuche und Beobachtungen, 1789. Bd. 2. S. 5—36.) Wenn man aber auf den Sinn des von ihm Gesagten sieht und es in die heutige Sprache der Chemie übersetzt, so that er nur dar, daß die Ameisensäure und Essigsäure einerlei säurefähige Grundlage haben. Nur *Hern*, der sich bisweilen Einseitigkeit und Mangel der Umsicht zu Schulden kommen ließ, wollte sie nicht als eine besondere Säure anerkennen, ohne auch irgend einleuchtende Gründe anzuführen (S. Handbuch der Chemie 2te Aufl. 1794. Bd. 2. S. 586.). *Hern*'s vergleichende stöchiometrische Versuche lehren (Ueber die neuern Gegenstände der Chemie, 1796, St. 6. S. 135—154.) befestigten die Ueberzeugung davon aufs Neue, und so stand seitdem die Sache, als 1803 *Fourcroy* auftrat und durch von ihm und *Vauquelin* angestellte Versuche darthun wollte, daß die Ameisensäure ein Gemisch von Essigsäure und Aepfelsäure sey, welche letztere auch bereits *Hernbstädt* (a. a. O.) nebst Weinsteinsäure, als in dem ausgepreßten Saft der Ameisen vorhanden, anzeigte (Annales du Muséum d'hist. nat. T. I, p. 335—336; n. allg. Journ. d. Chem. Bd. 2. S. 42—52.). *Hern* digerirten dazu die zerquetschten Ameisen einige Tage mit Weingeist, destillirten letzteren von der erhaltenen Tinctur wieder ab und sättigten die von der Destillation rückständige, von einem während derselben ausgeschiedenen braunen Satz befreite,

Flüssigkeit mit Kalk. Ein Antheil dieser neutralisirten dicklichen Flüssigkeit wurde mit der Hälfte concentrirter Schwefelsäure, die mit $2\frac{1}{2}$ Theilen Wasser verdünnt worden, der Destillation ausgesetzt. Die überdestillirte Säure „gab, mit Kali gesättigt, wahres essigsaures Kali, welches die Feuchtigkeit der Luft anzog, auf den Zusatz von concentrirter Schwefelsäure einen stechenden, dem Radikaleessig ähnlichen, Dunst verbreitete, und in der Auflösung des salpetersauren Quecksilbers einen blättrigen Niederschlag, wie gewöhnliches essigsaures Kali, bewirkte.“ Man kann seine Verwunderung nicht bergen, wie die genannten beiden Chemiker sich an einer so oberflächlichen Prüfung begnügen konnten, um Folgerungen aus ganzen Versuchs-Reihen, wie die *Marggraf's* und *Arvidson's* und *Oelern's* umzustossen, und es wird dieses nicht anders erklärlich, als durch die Annahme, daß sie die Schriften dieser von ihnen angeführten Chemiker gar nicht nachgelesen haben. Letzteres ergiebt sich auch daraus, daß sie diese Chemiker die Einerleiheit (*identite*) der beiden Säuren behaupten lassen, da sie doch, besonders die letztgenannten, sich im Gegentheile auf das Bestimmteste wider dieselbe erklären; auch daraus, daß sie der Meinung sind, die früheren Chemiker seyen durch die Aepfelsäure getauscht worden, welche die Eigenschaften der vermeinten Essigsäure abgeändert habe, da sie in den angeführten Schriften dieser Chemiker finden mußten, daß sie sich zu ihren Versuchen immer der *destillirten* Säure bedient. Auch machte sehr bald *Süersen*, dessen Arbeiten sich durch Gründlichkeit und Genauigkeit auszeichnen, auf letzterwähnten Umstand aufmerksam und zeigte durch

übermalige vergleichende stoichiometrische Versuche die Verschiedenheit beider Säuren (N. allg. Journ. d. Chemie, 1804. Bd. 4. S. 5—16.). Er bemerkte zugleich an dem ameisensauren Kali, bestimmter als von *Arvidson* und *Oelern* geschehen war, die auszeichnende Eigenschaft, in gelinder Wärme flüssig zu werden, ohne Feuchtigkeit fahren zu lassen und zu dampfen, so daß, wenn man, in der Meinung, durch fortgesetzte Hitze das Salz trocken zu erhalten, die Hitze verstärkte, ein Antheil des Salzes zersetzt, bei der Entfernung vom Feuer aber und fortwährendem Umrühren bis zum Erkalten solches in ein trocknes weißes Salzpulver verwandelt wurde, das an der Luft zerfloß; das essigsaure Kali hingegen läßt sich in der Wärme zur volligen Festigkeit bringen. Umgekehrt giebt *Richter* (a. a. O.) das Verhalten des ameisensauren Ammoniums an, indem es sich leicht zu einem weißen Salze eintrocknen lasse, das essigsaure gegentheils, ohne trocken zu werden, verflüchtigt werde, wenn seine Auflösung bis auf einen gewissen Punkt abgedampft worden.

Unter den deutschen Chemikern, wenigstens solchen, welche sich gründliches Studium der vorhandenen Thatsachen zur Pflicht machen, ist nach allem Angeführten auch gar kein Zweifel an der Eigenthümlichkeit der Ameisensäure mehr vorhanden, (Man sehe z. B. *Bucholz's* neue Ausgabe von *Gren's* Grundriß der Chemie 1809. Bd. I. S. 469.) Nicht so bei den auswärtigen. *Thomson*, der sich sonst durch viele Erfahrung und richtige Beurtheilung experimentaler Arbeiten, so wie durch Kenntniß nicht bloß der englischen Literatur auszeichnet, läßt sich 2te Aufl. seines Systems der Chemie, in *Wolff's*

Uebersetzung Bd. 4. S. 408.) gänzlich von *Fourcroy* und *Vauquelin's* Autorität leiten. In der 3ten Aufl. aber (*Riffault's* franz., Uebers. T. 3. P. 236 — 241.), nachdem er *Süersen's* Abhandlung kennen gelernt hatte, der er die verdiente Gerechtigkeit widerfahren läßt, kommt er davon zurück; Jedoch schließt er den Artikel über die Ameisensäure folgender Maßen: „obgleich die Versuche der deutschen Chemiker hinreichend sind, eine Verschiedenheit zwischen der Ameisen- und Essigsäure darzuthun, so ist doch ihre Aehnlichkeit aus andern Rücksichten so groß, daß dieser Streitpunkt noch durch ausgedehntere Untersuchungen aufgeklärt zu werden verdient. Vorzüglich müßte man eine Prüfung der Salze vornehmen, welche die Ameisensäure mit den verschiedenen Basen bildet, um sich zu versichern, ob diese Säure nicht selbst eine Verbindung der Essigsäure mit irgend einer unbekannten Substanz ist.“ Es ist zu bedauern, daß dieser Chemiker nicht auch von *Arvidson's* und *Oehrns*, so wie von *Richter's* Arbeiten nähere Kenntniß gehabt hat, welche die Verbindungen der Ameisensäure mit den verschiedenen Basen sehr ausführlich behandeln; er würde bei den erstern auch gefunden haben, daß sie durch trockne Destillation keine Säure aus dem ameisen-sauren Blei erhielten, in Hinsicht dessen Th. auf die obenangeführte entgegengesetzte Angabe *Fischer's* aufmerksam macht. Auch der verehrte *Berthollet* hat, dieses Mal die eigene Prüfung unterlassend, ganz auf *Fourcroy's* und *Vauquelin's* Aussage gebaut, und nimmt die Identität der beiden Säuren als von ihnen dargethan an. (S. seine Einleitung zu *Riffault's* Uebersetzung des *Thomson'schen* Werks T. I. P. 47.)

Unter diesen Umständen, da so geachtete Chemiker in Hinsicht dieses Gegenstandes theils noch unentschieden, theils auf erweislich falschem Wege, sind, habe ich geglaubt, daß die Klasse es werth halten dürfte, nochmals einige Augenblicke bei demselben zu verweilen und sich einige Versuche vorlegen zu lassen, welche die Chemiker in den Stand setzten, darüber endliche Entscheidung fassen zu können. Um so mehr glaube ich dieß, da *Fourcroy*, nachdem ich auf einige gegen seine Behauptung sprechende Punkte aufmerksam gemacht (*Annales de Chimie* T. 60. p. 78.), neuerdings sich von der Richtigkeit derselben überzeugt zu haben vorgiebt, nur daß die vorher vermeinte Aepfelsäure jetzt *Phosphorsäure* seyn soll (*Annales du Muséum etc.* T. 9. p. 411. u. *Journ. für die Chemie, Phys. etc.* Bd. 5. S. 716.); auch, weil die Klasse sich dadurch gegen die immer gemeiner werdende, und besonders von den Franzosen oft ein wenig zu weit getriebene Vernachlässigung älterer Thatsachen, von welchen, wenigstens ihrem Vorhandenseyn, man doch Kenntniß hat, erklärt.

2. Zu der Darstellung der, in den zu erzählenden Versuchen angewandten, Ameisensäure hatte ich den folgenden Weg eingeschlagen, der sich auf die Leichtigkeit gründet, mit welcher das ameisensaure Kupfer sich rein darstellen läßt, und sich dadurch zur Gewinnung ganz reiner Ameisensäure darbietet. Der ausgepresste Saft einer ansehnlichen Menge zerquetschter Ameisen wurde mit einer Auflösung von kohlensaurem Kali, deren Mächtigkeit bekannt war, neutralisirt und dann noch etwas damit übersättigt, die trübe Flüssigkeit hierauf mit einer Auflösung des

durch Sieden mit Salpetersäure zur höchsten Oxydation gebrachten schwefelsauren Eisens versetzt, (*van Stipriaan-Luiscius* in „Antwoord op de Vraag over en volkomen voldoende, en tot hier niet bekend middel“ etc. S. 50 fg. und den Auszug derselben im Journal für die Chemie und Physik Bd. 1. S. 634–656,) so lange noch Anzeigen einer Wirksamkeit desselben bemerkbar waren und bis die trübemachenden Theile sich aus einer schwach gelblich gefärbten klaren Flüssigkeit zu scheiden und abzusetzen anfangen, aus welcher sie durch ein Filter abgesondert und mit destillirtem Wasser ausgewaschen wurden. Sammtliche Flüssigkeit wurde, um einen kleinen Antheil mit Bedacht überflüssig zugesetzter Eisenauflösung zu zerlegen und dadurch zugleich einige noch zurückgebliebene extractive Theile niederschlagen, nachdem sie etwas abgedampft worden, mit kohlensaurem Kali gesättigt, die abfiltrirte Lauge bei gelinder Hitze bis zur dünnen Syrupsdicke verdunstet und sodann mit einer Menge Schwefelsäure, hinreichend, die zur Neutralisirung des Ameisensaftes aufgegangene Auflösung des kohlensauren Kali nicht nur zu sättigen, sondern selbst zu säuern, der Destillation bis zur an-

3.

A m e i s e n s ä u r e.

Es wurden 13 Unzen des gepülverten Salzes angewandt, welche in einer Retorte mit 8 Unz. 310 Gr. rectificirter Schwefelsäure von 1,364 spec. Gewichts = der erforderlichen Menge von schwefelsaurer Masse, die zur Umänderung der in dem genannten Salz befindlichen Verhältnismenge von Kupferoxyd er-

scheinenden Trockne unterworfen. Der Rückstand in der Retorte war brännlich; die übergegangene Flüssigkeit sehr sauer, nicht schwefelig. Sie wurde nach und nach mit kleinen Antheilen frisch gefällten kohlensauren Kupferoxydes versetzt, bis sich dieses auch bei fortgesetztem Digeriren nicht mehr auflösen wollte, und die blaue Auflösung sodann durch gelindes Abdunsten und Abkühlen zur Krystallisation befördert. Es schossen schöne große durchsichtige Krystalle an, von blauer Farbe, deren durch gleiche Behandlung der übrigen Lauge noch mehrere gewonnen wurden, die aber späterhin eine grünliche Schattirung annahmen, bis zuletzt eine schön grüne Mutterlauge übrig blieb, die sich nur schwer zu unregelmäßigen Krystallen bringen liefs. Sämmtliche ersterwähnte Krystalle wurden durch nochmalige Auflösung und Krystallisirung gereinigt, so dafs sie durchaus eine blaue Farbe besaßen. Diese Krystalle dienten mir nun zu einer vergleichenden Untersuchung mit dem krystallisirten essigsauren Kupfer, so wie zur Darstellung der Säure, die zur Vergleichung eben so auch aus dem essigsauren Kupfer geschieden wurde. Das Nachfolgende wird daher die Untersuchung beider gleichlaufend vor das Auge stellen.

5.***E s s i g s ä u r e.***

Auf gleiche Weise wurden, in derselben Sandkapelle, zugleich 13 Unzen essigsaures Kupfer mit 9 Unzen 332 Gr. Schwefelsäure von demselben spec. Gewichte der Destillation unterworfen. Beim Aufgiefsen der Säure auf das gepülverte Salz entbanden sich augenblicklich weisse Dämpfe, welche auch die

Ameisensäure.

forderlich war, + den 3ten Theil derselben zur Vergrößerung des chemischen Moments, der Destillation ausgesetzt wurden. Sobald die Schwefelsäure auf das Salz kam, entstand einiges Aufschäumen in ziemlich grossen, nicht zarten, Blasen. Es erschienen kaum einige Dämpfe, die sich nicht viel über die Oberfläche erhoben; die Erhitzung war mit der bei dem essigsauren Kupfer gar nicht zu vergleichen. Es zeigte sich kein saurer Geruch, hingegen ein anderer, der dem bei Auflösung kohlenstoffhaltigen Eisens in Salzsäure ganz ähnlich war. Späterhin aber, als die Retorte, welche neben der das essigsaure Kupfer enthaltenden in demselben Sandbade lag, heiss wurde, zeigte sich am Tubulus der Vorlage der eigenthümliche Geruch eines gestörten Ameisenhaufens, nur in verstärktem Grade. Die Tropfen fielen bedeutend langsamer, als bei dem essigsauren Kupfer. Das erhaltene Destillat betrug 6 Unzen 470 Gr. Es war ein wenig schwefelig und wurde deshalb mit 30 Gran Menuige geschüttelt, deren Farbe grössten Theils bald in die weisse umgeändert wurde. Da essigsaures Silber in einigen mit Wasser verdünnten Tropfen des Destillats keine Veränderung bewirkte, so wurde es rectificirt, worauf es noch 6 Unzen 410 Gr. wog. Die verdünnten Auflösungen des essigsauren Baryts und essigsauren Silbers zeigten, mit dieser Säure versetzt, auch nach 24 Stunden nicht die mindeste Veränderung. In diesem Zustande besaß sie folgende Eigenschaften:

a. Sie riecht sehr sauer und stechend; und wenn die Hrn. *Fourcroy* und *Vauquelin* den Geruch mit dem des Radikalessigs vergleichen, so kann es nur in dieser Hinsicht geschehen. Denn sonst zeichnet

Vorlage anfüllten und den bekannten eigenthümlichen Essiggeruch verbreiteten. Die Erhitzung war so stark, daß man die Retorte unten mit der bloßen Hand nicht anfassen konnte. Die Säure ging bei nachher angewandter Hitze in schneller fallenden Tropfen und mit den bekannten öligen Streifen über. Der zuerst übergehende Antheil krystallisirte (bei der dem Frostpunkte nahen Temperatur,) in der Vorlage. Späterhin verging aber diese krystallinische Beschaffenheit, und das ganze Destillat besaß die Eigenschaft, zu krystallisiren, nicht; ohne Zweifel, weil zuletzt Wasser übergegangen war, das vorher von der überschüssigen Schwefelsäure, und als Krystallwasser des schwefelsauren Kupfers, zurück gehalten wurde. Die übergegangene Säure betrug 8 Unzen 200 Gr. und war weit stärker schwefelig, als die Ameisensäure; daher sie auch viel mehr Mennige erforderte, von welcher in kleinen Antheilen so lange unter anhaltendem Schütteln zugesetzt wurde, bis essigsaures Silber von der abgchellerten Flüssigkeit nicht mehr verändert wurde, worauf man solche rectificirte. In diesem Zustande waren 7 Unzen 5¼ Gr. Säure wieder erhalten worden, welche durch die neben genannten Reagentien ebenfalls keine Veränderung erlitt, und bei den gleichen Prüfungen, welchen die Ameisensäure unterworfen wurde, sich verhielt, wie folgt:

a. Der Geruch dieser Säure ist der bekannte ausgezeichnete Essiggeruch; das Fluchtigsäure, Stechende, fand bei ihr noch in höherm Grade Statt, als bei

sich diese Säure durch das Eigenthümliche im Geruch aus, das man bei dem Quetschen der Ameisen empfindet, und das von dem Essiggeruch gar sehr verschieden ist.

b. Ihr Geschmack ist, im verdünnten Zustande mehr rein sauer, ohne einen besondern Nebengeschmack zu zeigen.

c. Sie bleibt auch im concentrirtesten Zustande (bei der Aüsscheidung aus dem zur Trockne abgedampften ameisensauren Natron durch $1\frac{1}{2}$ Mal seines Gewichts concentrirter Schwefelsäure), in einer tief unter den Gefrierpunkt gehenden Temperatur flüssig. Schon *Lowitz* beobachtete (*v. Crell's chemische Annalen* 1795. I. S. 221.), daß die durch saures schwefelsaures Kali aus dem ameisensauren Natron ausgetriebene Ameisensäure auch in der größten Kalte, selbst in einer künstlich verstärkten (*v. Crell's Annal.* 1802. I. S. 24.), nicht krystallisire, und sich also wesentlich von der Essigsäure unterscheide.

d. Die oben gedachte, aus dem ameisensauren Kupfer dargestellte, Säure hatte, in der Temperatur von $+16^{\circ}$ R., ein spec. Gewicht von 1116,8, was nahe mit *Süersen's* Angabe stimmt (*N. allg. Journ. der Chemie* Bd. 4. S. 11.), der es bis 1115 angiebt. Mit gleich viel Wasser gemischt, wobei keine Erwärmung merklich war, war das spec. Gewicht 1060; nach Zusatz von noch 2 Theilen (also überhaupt 3) Wasser betrug es 1029,6. Es war also keine merkliche Verdichtung eingetreten; denn nach der Rechnung hätten es 1058,4 und 1029,2 seyn müssen, so daß nur der geringe Unterschied von 0,0016 und von 0,0004 Statt findet. Ich mögte daher zweifeln,

der Ameisensäure, wie denn das auch ihrer größern Ausdehnbarkeit entspricht.

b. Im Geschmack der verdünnten Säure findet man das Auszeichnende des Essigs; auch ist sie, bey gleich großer Verdünnung, viel saurer als die Ameisensäure.

c. Die auf gleiche Weise ausgeschiedene Essigsäure hingegen krystallisirt schon in einer Temperatur, die noch über dem Gefrierpunkt des Wassers steht, wie dieses *Löwitz* entdeckt und ausführlich entwickelt hat (*von Cröll's Annalen* 1790. I. S. 206 fg.), nachdem früher schon der Graf *Lauragais*, und nach ihm *Courtenvaux*, die Säure aus dem krystallisirten essigsauren Kupfer anschießen gesehen, die jedoch den Grund davon außer der Säure selbst suchten.

d. Die auf gleiche Weise dargestellte Essigsäure hatte, in gleicher Temperatur, ein specifisches Gewicht von 1070,9; nach Versetzung mit gleich viel Wasser betrug es 1055,3 und nach Zusatz noch zweier Theile Wasser 1030,5. Die Erwärmung bei der ersten Mischung war nicht sehr merklich. Da nach der Rechnung die specifischen Gewichte der Gemische hätten = 1035,4 und 1017,7 seyn sollen, so ist eine bedeutende Verdichtung eingetreten. — Ich habe, wie der Klasse bekannt ist, vor mehreren Jahren die Beobachtung gemacht, und seitdem durch bestimmte, mit Hrn. *Lichtenberg* angestellte, Versuche (*N. allg. Journ. d. Chem. Bd. 5. S. 694.*) die

Ameisensäure.

dass bei dieser Säure eine ähnliche Anomalie in dem Verhältnisse der Acidität zu dem spec. Gewichte eintrete, wie ich sie bei der Essigsäure beobachtet, worüber ich mich dieses Mal, aus Mangel einer ausreichenden Menge der unter c. erwähnten Säure, nicht unterrichten konnte.

e. 200 Gran krystallwasserleeres kohlensaures Natron bedurften zu ihrer Neutralisirung 1352 Gran der mit 3 Theilen Wasser verdünnten Ameisensäure und hinterließen durch Abdampfen bis zur Trockne 228 Gran. Während des Neutralisirens zeigte das entweichende kohlensaure Gas nichts von einem besondern Geruch; auch spürte man keinen während des Abdunstens der Lauge. Erst bei dem Trockenwerden dunstete ein etwas stechender Geruch nach Ameisensäure aus. Der Geschmack des Salzes in diesem Zustande war schwach erwärmend, ziemlich rein salzig, nur etwas schärfer, als der des



ichtigkeit derselben dargethan, daß die Essigsäure, auf der höchsten Stufe der Concentration, also bei der größten Acidität, ein bedeutend geringeres specifisches Gewicht annehme, als sie auf niedrigeren Stufen besitzt, und daß demnach ihre Acidität, innerhalb gewisser Grenzen, mit dem specifischen Gewichte nicht, wie sonst gewöhnlich, im geraden, sondern im umgekehrten Verhältnisse stehe. *Berthollet*, dem ich von dieser Beobachtung Nachricht gab, leitete die Thatsache daraus ab, daß die Essigsäure von Natur eine große Tendenz zur Gasform habe, und, um möglichgrößte Verdichtung zu erleiden, eines bestimmten Antheils Wasser bedürfe (N. allg. Journ. d. Chem. Bd. 6. S. 502.) Ohne dieser frühern Vorgänge zu gedenken, hat Herr *Mollerat* (in den *Annales de Chimie* T. 68, p. 88) meine Beobachtung, wie *Berthollet's* Erklärung derselben, bestätigt. In der zweiten Abtheilung dieser Abhandlung werde ich der Klasse meine spätern, nach mehreren Gesichtspunkten hierüber angestellten, Versuche vorlegen.

e. Eben so viel trocknes kohlensaures Natron erforderten von der mit 5 Theilen Wasser verdünnten Essigsäure d. nur 1072 Gr., und gaben 290 Gr. trockenen Rückstand, der verhältnißmäßig beträchtlich mehr Raum einnahm, als das ameisensaure Natron. Bei der Neutralisirung entwich das kohlensaure Gas mit dem Geruch der Essigsäure, und eben dieser Geruch war auch, während der ganzen Abdunstung, am stärksten aber beim Trockenwerden, vorhanden. Ihn besitzt bekanntlich selbst das trockene Salz in einigem Maasse. Der Geschmack des letztern in diesem trockenen Zustande ist Anfangs heiß, darauf

Ameisensäure.

Kochsalzes und dabei nicht so intensiv salzig; hintenach schien er etwas schrumpfend bitter zu seyn. Nimmt man die Natronmasse im kohlensauren Natron zu 0,55 an, so würde das trockne ameisensaure Natron aus 48,3 Natron und 51,7 Saure bestehen, in so fern man letztere in diesem Zustande als wasserfrei ansehen darf.

f. Um das Verhalten der Säure mit dem Alkohol in Hinsicht auf Aether-Erzeugung zu versuchen wurden $2\frac{1}{2}$ Unzen der in a. erhaltenen Säure mit eben so viel absolutem Alkohol gemischt und hingestellt. Es erfolgte bei der Mischung keine merkliche Temperatur-Erhöhung. Nach 8 Stunden zeigte sich an dem Gemisch ein Geruch nach Pfirsichkernen, der nach 24 Stunden noch starker war; hintenach, bei starkem Aufziehen, empfand man den stechenden Geruch der Säure. Nach 60 Stunden wurde die Flüssigkeit aus einer mit dem pneumatischen Apparat verbundenen Retorte, unter raschem Sieden, bis zur Trockne abgezogen. Es entband sich dabei kein Gas, sondern nur ein Antheil der, durch die Dämpfe ausgetriebenen, Luft der Gefässe wurde erhalten. In der Retorte blieb kein Rückstand; es zeigten sich bloß zuletzt einige kleine weiße Kreise auf dem Boden derselben, von mattem, gleichsam erdigem, Ansehen. Das Uebergegangene wurde in die Retorte zurückgegeben, und unter raschem Sieden die größere Hälfte abgezogen. Diesem zweiten Destillate setzte ich einige Drachmen Wasser und dann in sehr kleinen Antheilen verdünnte Aetzlauge zu, da ich dann nach einem gewissen Zeitpunkte sich wirklich Aether absondern sah, der etwas über 2 Unzen wog. Dieser wurde bei kaum fühlbarem

Essigsäure.



salzig-bitter, mit dem Geschmack nach Essig vergesellschaftet. Unter gleichen Voraussetzungen, wie beim ameisensauren Natron, würde das essigsaure aus 57,95 Natron und 62,07 Säure zusammengesetzt seyn.

f. Die Erscheinungen bei der Mischung und Destillation der Essigsäure mit absolutem Alkohol sind, mit Ausnahme des Geruchs nach Pfirsichkernen, an dessen Statt ein schwacher Geruch nach Essigäther vorhanden ist, fast gänzlich dieselben, wie bei der Ameisensäure. (Vgl. *Gehlen's N. allg. Journ. der Chemie* Bd. 5. S. 690.) Was die Erhaltung von Aether aus der destillirten Flüssigkeit betrifft, so besteht darüber noch ein Streit zwischen den deutschen und französischen Chemikern, den ich in der zweiten Abtheilung dieser Abhandlung zu entscheiden suchen werde.

Wärme nochmals rectificirt, so daß nur $\frac{1}{2}$ übergangen, und in diesem Zustande zeigte er folgende Eigenschaften in Vergleichung mit Essigäther:

f. a. Er besitzt einen angenehmen, feinen, dabei sehr starken, Geruch nach Pfirsichkernen, was auch *W. H. S. Bucholz* anführt, der diesen Aether zuerst darstellte (*von Crell's Neueste Entdeckungen in der Chemie* 1782. Bd. 6, S. 55.) Man bemerkt diesen Geruch auch an gutem Spiritus formicarum der Apotheken, und er veranlaßte einstens *Rose* und mich, zu versuchen, ob hier nicht Blausäure sey, die wir aber nicht fanden, was jedoch noch nicht entscheiden dürfte, da der Alkohol unter gewissen Umständen zersetzend auf die Blausäure zu wirken scheint (man vergl. meine Erfahrungen hierüber im Journal f. die Chemie und Physik Bd. 2. S. 750–751.), und dieser giftige Stoff auch in einem Zustande vorhanden seyn kann, in welchem er kein Berlinerblau mehr giebt. Unser College *Ritter* bemerkte gegen mich, daß hier vielleicht auch ein Zusammenhang mit der Giftigkeit der Verletzung durch Ameisen etc. etc. Statt finden mögte. Ich werde diesem Gegenstande, besonders auch mit Rücksicht auf das ätherische Oel der Ameisen, noch weiter nachforschen.

f. b. Der Geschmack des Ameisenäthers ist auch angenehm nach Pfirsichkernen, hintennach aber ausserst stark nach Ameisen. — Ich glaube nicht, daß der angeführte Geruch und Geschmack etwa von irgend einem Stoffe herrühren, welcher der Säure als solcher nicht wesentlich ist. Es scheint mir, daß ein solcher Stoff, z. B. ätherisches Oel, irgend ein thierischer Stoff etc. etc., bei der Reihe von Pro-

f. α. Der Essigäther besitzt bekanntlich einen ganz eigenthümlichen Geruch, | der etwas von dem der Essigsäure hat.

f. β. Der Geschmack des Essigäthers ist, wie bekannt, ebenfalls ganz eigenthümlich, wie der Geruch.

zessen, welche die Säure durchgehen mußte, ehe sie zur Erzeugung des Aethers angewandt wurde, kaum noch damit verbunden geblieben seyn könne. Für diese Meinung spricht auch die geruchlose Entwicklung des kohlensauren Gases bei der Neutralisirung in e; wogegen z. B. bei der Neutralisirung von Benzoesäure, Bernsteinsäure, die von öligen Theilen noch nicht ganz frei sind (und enthielten sie solche auch nur noch in so kleiner Menge, daß man sie selbst an großen Massen davon durch den Geruch nicht mehr bemerken kann) das entweichende kohlensaure Gas gleich einen besondern Geruch hat.

f. γ. Das specifische Gewicht verhält sich zu dem des Wassers in einer Temperatur von 14° R. = 0,9157; 1,0000.

f. δ. Er brennt mit blauer, an der Spitze, und den Rändern weißgelber Flamme.

f. ε. Vom Wasser bedarf er in einer Temperatur von 14° R. 9 Theile zur Auflösung.

Nach dem, was aus dem Vorhergehenden für die gänzliche Verschiedenheit der beiden Säuren folgt, will ich jetzt solche noch in der sehr abweichenden

Ameisensaures Kupfer.

α. Das ameisensaure Kupfer ist von schön grünlich-blauer Farbe, die weit mehr ins Grüne fällt und weniger dunkel ist, als die des schwefelsauren Kupfers; es ist vollkommen durchsichtig. Zerrieben stellt es ein weißes, ins Bläuliche fallendes, Pulver dar,

f. γ. Das specifische Gewicht des auf gleiche Weise rectificirten Essigäthers fand sich in derselben Temperatur = 0,8819.

f. δ. Die Farbe der Flamme ist ganz gleich; aber sie war bei gleicher Oberfläche kleiner.

f. ε. Der Essigäther erforderte dessen, in gleicher Temperatur, eben so viel, oder nur ganz wenig darüber.

Beschaffenheit ihrer Verbindungen mit Basen nachweisen, nämlich der mit dem Kupferoxyd und mit dem Baryt,

4.

Essigsaures Kupfer.

a. Das essigsaure ist nur in sehr dünnen Splittern und bei starker Beleuchtung durchsichtig und von grünlichblauer Farbe; in dickern Stücken ist es undurchsichtig und dunkelgrün. Es ist leichter zerreiblich; das Pulver hat die Farbe des Grünspans.

Ameisensaures Kupfer.

b. Die Form der Krystalle ist von der des essigsauren Kupfers gänzlich verschieden. Herr Professor *Bernhardi* in Erfurt, dem ich nette, einzeln gewachsene, Exemplare davon übersandte, ist so gefällig gewesen, sie zu bestimmen und mir das Folgende darüber mitzutheilen:

„Die Krystalle des ameisensauren Kupfers stellten größten Theils ungleich sechsseitige Prismen vor, die mit zwei, auf zwei gegenüberstehende Seitenflächen aufgesetzten, Flächen zugeschärft waren, Fig. 2, Tab. I. Sie näherten sich zum Theil mehr der Säulenform; bei einer beträchtlichen Anzahl waren alle Flächen ziemlich gleich ausgedehnt, so daß man sie weder zu der einen noch zu der andern jener beiden Formen zählen konnte. Die Krystalle zeigten also zehn Flächen, wovon die gegenüberliegenden völlig gleiche Lage hatten, und daher aus einerlei Verhältniß der Abnahme entsprungen seyn mußten. Zwei derselben (P) waren rechtwinklich; vier (b,b und die zwei ihnen gegenüber liegenden) fielen auf diese unter einem Winkel von ungefähr $128\frac{1}{2}^{\circ}$ ein, und die vier übrigen (k,k und die ihnen entgegengesetzten) unter einem Winkel von etwa 99° . Diese Figur ließ zunächst auf ein einfaches Rhomboidaloctaëder, als Grundform, schließen, welches durch die Flächen b b, k k gebildet würde, und wo die Flächen P durch einfaches Verhältniß der Abnahme an den Endecken entsprängen. Da indessen jene Gestalt auch leicht dadurch entstanden seyn konnte, daß auf die und jene Ecken oder Kanten eines Quadratoctaëders, und selbst eines Rhombenoctaëders zwei verschiedene Verhältnisse der Abnahme zwar gleichmäßig, aber unvollstän-

Essigsaures Kupfer.

Ueber die vergleichende Untersuchung der Krystalle des essigsauren Kupfers hat Hr. Professor *Bernhardi* Folgendes mitgetheilt:

„Die mehrsten Krystalle des essigsauren Kupfers bildeten schiefwinkliche vierseitige Prismen, mit auf die spitzigen Seitenkanten schräg aufgesetzten Rautenflächen, welche jedoch auf die Flächen *M* auf beiden Seiten unter gleichen Winkeln einzufallen schienen Fig. 1. Tab, I. Die Flächen *M, M* stoßen an den Kanten *o*, wie schon *Delisle* bemerkte, unter ungefähr 70° zusammen. Den Einfall der Fläche *P* auf die Kante *o* fand ich etwas über 116° . Bei mehreren Krystallen, Fig. 2., zeigten sich noch die Flächen α , wodurch die schärfsten Ecken abgestumpft wurden, und welche sich mit den Kanten *o* unter ungefähr $134\frac{1}{2}^\circ$ vereinigten. Ein einziger, Fig. 3, bot auch die Flächen *o* dar, die durch ein gleiches Verhältniß der Abnahme auf den Kanten *o* entstanden waren.“

„Nach diesen Flächen liefs sich die Krystallisation des essigsauren Kupfers auf keine der gewöhnlichen rhomboëdrischen, octaedrischen und tetraëdrischen Grundformen zurückführen; indessen gaben doch die Flächen α ein Mittel an die Hand, sie einstweilen als ein vierseitiges Prisma mit schief aufgesetzten rhombischen Grundflächen zu betrachten. Die Dimensionen lassen sich dann so bestimmen: da die Flächen *M, M* unter Winkeln von etwa $70\frac{1}{2}^\circ$ zusammenfallen, so kann man annehmen, daß auf der Rautenfläche, welche die Flächen *M* senkrecht durchschneidet, die kleine Diagonale zur größern sich wie 1 : $\sqrt{2}$ verhalte. Wenn man dann die Flächen α als durch ein gleiches Verhältniß der

Ameisensaures Kupfer,

dig, gewirkt hatten, und da sich ohne das Einzu-
kommen von andern Flächen, nicht einmal mit Wahr-
scheinlichkeit über das Eine oder Andere entschei-
den liefs, so hielt ich einen Versuch, sie auf erstere
Form zurück zu führen, für zwecklos. Um aber
auszumitteln, in welchem Verhältnisse ungefähr die
Flächen b und k zu einander ständen, stellte ich
mir ein rechtwinkliches vierseitiges Prisma mit qua-
dratischer Grundfläche, Fig. 1, als Grundform vor.
Wenn bei dieser Voraussetzung die Flächen b aus
einer gleichen Abnahme auf den Kanten B (also aus
 $\frac{1}{8}B$) entsprangen, so konnte man das Verhältniß der
Höhe des Prisma zu der Kante B , wie $\sqrt{19} : \sqrt{12}$
setzen, wo der Einfall von b auf P $128^{\circ} 29'$ be-
tragen würde. Die Flächen k würden dann aus dem
Verhältniß der Abnahme $\frac{1}{8}B$ ihren Ursprung genom-
men haben, und der Einfall von k auf P $98^{\circ} 56'$
messen. Die Flächen b und k vereinigten sich bei
dieser Voraussetzung unter $132^{\circ} 35'$.

„Andere Arten, als die Fig. 2. vorgestellte, habe
ich von derselben Krystallisation dieser Substanz nicht
bemerkt, wohl aber Abarten und Spielarten, indem
nämlich zuweilen die Flächen b , häufiger aber die
Flächen k , die größern waren, so daß die letztern
zuweilen jene hier und da ganz verdrängten.“

„Die Krystalle waren größten Theils einzeln und
lose, oder doch nicht auf eine besonders regelmässige
Weise mit einander verwachsen. Nur ein Paar mach-
ten hiervon eine Ausnahme, indem sie eine vollkom-
mene Hemitropie [darstellten, die Fig. 3. abgebildet
ist. Jede vollkommene wahre Hemitropie muß als
eine Zusammensetzung von zwei Krystallen betrach-

Essigsaures-Kupfer.

Abnahme auf den Ecken A entstanden betrachtet, so kann man die Höhe der Kante $o = \frac{1}{4}$ setzen und annehmen, daß eine Linie, die senkrecht von der Ecke Y auf die o gegenüberstehende Kante gefällt wird, von dieser nach der Ecke A zu ein Stück abschneidet, das sich zu der senkrechten Linie wie 1 : 2 verhält; unter welcher Voraussetzung folgt, daß der Einfall von α auf o genauer $154^\circ 32'$ betragen werde. Die Einfachheit aller dieser Verhältnisse macht diese Voraussetzungen sehr wahrscheinlich.“

„Verhältnisse der Abnahme :

P,	M,	$\overset{1}{A}$,	$\overset{1}{O}$.
P	M	α	o

Arten der Krystallisation;

1) P M, Fig. 1. Vierscitige schiefwinklige Prismen, mit schräg auf die spitzigen Seitenkanten aufgesetzten Endflächen.

2) P M α , Fig. 2. Dieselbe Form, an den beiden spitzigsten Enden abgestumpft.

3) P M α o, Fig. 3. Die letztere Gestalt, auch auf den spitzigen Seitenkanten abgestumpft.

„Maafse der vorzüglichsten Winkel.

Einfall von

P auf M $105^\circ 2'$ und $78^\circ 2'$

M - M $70^\circ 52'$ - $109^\circ 28'$

M - o $125^\circ 16'$

P - α $108^\circ 54'$

- - o $116^\circ 34'$

α - - $154^\circ 32'$

Ekene Winkel der Flächen P $64^\circ 58'$ und $115^\circ 22'$

- - - - M $67^\circ 48'$ und $111^\circ 12'$ “

Ameisensaures Kupfer.

tet werden, deren Verbindung aber so bewirkt ist, daß man dieselbe Figur erhalten würde, wenn man einfache Krystalle in zwei gleiche Theile trennte, und das eine Stück auf der Ebene des Durchschnitts um das andere genau zur Hälfte umdrehte. Dieser Durchschnitt geht im gegenwärtigen Falle durch die Kante m, n Fig. 2., so daß bei erfolgter Hemitropie, Fig. 3., die gleichnamigen Flächen b und k unter einander zu liegen kommen. Bei einem der Krystalle war diese Hemitropie unrein, indem sich zwischen den Flächen b, b noch ein kleines Stück der Fläche k zeigte.“

„Ich habe die gewöhnliche Form dieser Krystalle oben als sechsseitige zugeschärfte Prismen beschrieben. Da indessen die Zuschärfungsflächen aus demselben Verhältnisse der Abnahme, wie vier der Seitenflächen entspringen, so würde man sie nach der repräsentativen Methode am besten als an den Endflächen mit ungleich (d. h. unter verschiedenen Winkeln) aufgesetzten Flächen zugeschärfte Tafeln darstellen.“

c. An freier warmer Luft beschlagen die Krystalle mit einem bläulich-weißen Pulver, und verwandeln sich zuletzt ganz darin.

d. Das spec. Gewicht der Krystalle verhielt sich in einer Temperatur von 16° R. zu dem des Wassers $\equiv 1,815 : 1.000$.

e. In der angeführten Temperatur nahmen 2603 Theile Wasser 309 Theile Salz auf; in einem zweiten Versuch 2335 Theile Wasser 277 Theile Salz. In beiden Versuchen verhalten sich die Zahlen $\equiv 8,42$;

Essigsaures Kupfer.



„Die Krystalle waren nicht einzeln, sondern unregelmässig zusammengehäuft, an - durch - und übereinander gewachsen; oft ragten nur die spitzen Ecken mit drei Flächen hervor, und da die Flächen P mit den Flächen M fast unter denselben Winkeln (nämlich $78^{\circ} 2'$) einfielen, wie die Flächen M unter sich (nämlich $70^{\circ} 32'$), so nahmen sich dann die Krystalle beinahe wie die Enden von spitzen Rhomboëdern, oder, nach der *Werner'schen* Schule, wie einfache dreiseitige Pyramiden aus.“

„Ich muß übrigens erinnern, daß die Krystalle, an welchen diese Untersuchungen angestellt sind, bei weitem nicht so vollkommen ebene Flächen besaßen, wie man sich dazu wünschen muß; indessen sind mir diese Verhältnisse nach wiederholten Ausmessungen an mehreren Krystallen sehr wahrscheinlich geworden. Aber auch gesetzt, daß sie nicht ganz genau sind, so ergibt sich doch, daß nicht die geringste Aehnlichkeit zwischen dieser Krystallisation und der des ameisensauren Kupfers Statt findet; und daß beide höchst wahrscheinlich aus ganz verschiedenen Grundformen entspringen.“

c. Die Krystalle des essigsauren Kupfers bedecken sich unter denselben Umständen mit einem grünspanfarbigen Ueberzuge, verwittern aber nicht so leicht ganz.

d. Die Krystalle des essigsauren Kupfers zeigten in gleicher Temperatur ein spec. Gewicht von 1,914.

e. Von dem essigsauren Kupfer hatten in einem Versuche 5807 Theile Wasser 290 Theile; in einem andern 4154 Theile desselben 506 aufgelöst. Diese Zahlen verhalten sich $\approx 15,3 : 1,0$ und $\approx 15,5 : 1,0$



Ameisensaures Kupfer.

1,00. In der Siedhitze scheint es in jedem Verhältnisse im Wasser auflöslich zu seyn, da die Krystalle in der Hitze schon in ihrem Krystallwasser zergehen.

f. Weingeist (von 86 pCt. Alkoholgehalt) nahm vom ameisensauren Kupfer in einer Temperatur von 14° R. nur $\frac{1}{400}$ auf, und färbte sich davon schwach bläulich.

g. Die trockne Destillation des ameisensauren und essigsauren Kupfers bietet auch sehr grosse Abweichungen beider unter einander dar. Bei anfangender Hitze wird das ameisensaure Kupfer in seinem Krystallwasser flüssig, welches nach und nach überdestillirt, wobei sich ein Theil der Luft der Gefässe entwickelt. Das Salz ist dann wieder trocken, von lebhafterer blauer Farbe, und es tritt ein Stillstand in der Gasentwicklung ein, bis die Hitze dem zur Zersetzung nöthigen Grad erreicht hat. Dann beginnt sie, unter Begleitung einiger grauer Nebel und Uebergang von noch etwas Flüssigkeit, auf einmal wieder mit grosser Heftigkeit und sehr reichlich, und ist dann in kurzer Zeit beendigt. — Der Rückstand in der Retorte ist zusammenhängend, schwammig, von der Farbe des Rosettenkupfers, schwach metallisch glänzend, nimmt aber durch Drücken mit einem Chalcedon den lebhaftesten und reinsten Kupferglanz an. In verdünnter Salpetersäure löste er sich auf, ohne eine Spur von Kohligem zurück zu lassen. Es war also vollkommen reines, regulinisches, Metall: eine Zersetzungsart, wie man sie, meines Wissens, bei Salzen dieser Art, noch nicht kennt. Das rückständige Kupfer wog

Essigsaures Kupfer.



so daß also das essigsaure Kupfer in dieser Temperatur um mehr als $\frac{1}{3}$ schwerer auflöslich ist. In der Siedhitze aber fordert es nach *Wenzel* (Lehre von der Verwandtschaft S. 444) 5 Theile Wasser zur Auflösung.

f. Weingeist nimmt nach *Wenzel* (a. a. O. S. 437.) im Sieden ungefähr $\frac{1}{13}$ auf, in dem Verhältniß wie 240 : 18, und die Auflösung krystallisirte beim Erkalten.

g. Das essigsaure Kupfer verknistert Anfangs, und es werden selbst Stücke in den Hals der Retorte übergeworfen. Die Flüssigkeit fängt früher überzugehen an und reichlicher. Das Salz verliert in dem Maasse, wie dieses erfolgt, seine grüne Farbe von Aussen nach Innen und wird braun, ohne in irgend einer Periode flüssig zu werden. Dabei fängt auch Gasentwicklung an, die von Anfang bis zu Ende mit zunehmender Stärke fortgeht, ohne daß sich ein Stillstand zeigte, wie bei dem ameisensauren Kupfer; sie ist auch bei weitem weniger reichlich und nicht so plötzlich, wie bei letzterem, sondern geht bis ans Ende gemäßig fort. Bei der größten Stärke derselben gehen auch dichte Nebel über, die sich in dem Retortenhalse zu einem schneeweissen höchst lockern wolligen Anfluge verdichten und ihn oft ganz ausfüllen. — Der Rückstand in der Retorte hat eine schwärzlich rothbraune Farbe, meistens noch die Gestalt der angewandten Krystallstücke, läßt sich durch Drücken zu Pulver bringen und nicht zusammendrücken und dehnen, wie der Rückstand von ameisensauren Kupfer. Er nimmt beim Reiben mit dem Chalcidon keinen so starken und reinen Kupferglanz an, wie letzterer, und bei der Auflösung in Salpetersäure

28,5 von 100 des angewandten Salzes. — Die übergegangene Flüssigkeit war blos wässerigsauer, ohne eine Spur von brenzlichem Oele. Sie hatte einen etwas stechenden Geruch, mit dem eigenthümlichen der Ameisensäure verbunden. Von 450 Gran des Salzes betrug sie 147 Gran und erforderte 163 Gran einer Auflösung des kohlensäuerlichen Natrons zur Neutralisirung. Ich konnte nach der Sättigung dieser Flüssigkeit keine Eigenschaften an ihr wahrnehmen, welche die Vermuthung begünstigt hätten, daß bei der Destillation des ameisensauren Kupfers eine ähnliche brennbare Flüssigkeit gebildet werde, wie bei der Zersetzung des essigsauren, und der anderen essigsauren Salze. — Das erhaltene Gas betrug aus jener Menge Salz 340 Rhl. Duod. Cub. Zoll, wovon sich 223,40 als Kohlenwasserstoffgas und 116,60 als kohlensaures Gas zeigten. Beide waren also fast in dem Verhältnisse wie 2 : 1, und begleiteten sich in diesem Verhältniß auch in allen aufgefundenen einzelnen Antheilen. — 315 Thle Salz gaben mir durch Zersetzung der Auflösung mit ätzendem Kali 112,7 geglühetes braunes Kupferoxyd, = 35,7 für 100 des Salzes. Rechnet man zu jenen 28,5 Kupfer 7,0 Sauerstoff (nach *Gay-Lussac's* Bestimmung), so erhält man 55,5 für 100 krystallisirtes Salz und es bleiben 64,5 für Säure und Krystallwasser.

bleibt eine beträchtliche Menge Kohle zurück. — Die übergegangene Flüssigkeit wog von 450 Gr. des essigsauren Kupfers 228 Gr.; sie hatte einen in noch höherem Grade stechenden Geruch als der Lowitzische Eisessig; nur war der Essiggeruch nicht rein. Von etwas übergesprungenem Salze war sie grün gefärbt, und bedurfte zu ihrer Neutralisirung 1278 Gr. derselben Natronlauge, wie bei der Flüssigkeit aus dem ameisensauren Kupfer angewandt wurde. — Das weiße Sublimat, das sich im Halse der Retorte angesetzt hatte, erhielt an der Luft eine grüne Farbe; vom destillirten Wasser wurde es nur zum Theil aufgenommen, der unaufgelöste Antheil nahm eine gelbe Farbe an, und eben diese Veränderung erlitt es auch durch Einwirkung von Aetzlauge. Schon *de Lassone* bemerkte dieses Sublimat (*Mémoires de l'Acad.* 1773. P. 60 suiv.). *Proust* hat nachher dessen auch wieder gedacht, und ist der Meinung gewesen, es sey wasserleeres, essigsaures Kupfer (*Gehlen's N. allg. Journ. der Chemie* Bd. 6. S. 581). Die angeführten Erscheinungen zeigen aber, daß es zu dem grünen essigsauren Kupfer in demselben Verhältnisse stehe, wie das weiße salzsaure Kupfer zu dem grünen steht. Ich versuchte daher auch diese Verbindung durch anhaltendes Sieden einer Auflösung des grünen essigsauren Kupfers mit feinem metallischen Kupfer in einer Retorte zu bilden: allein auf diesem Wege wollte es nicht gelingen, sondern die Auflösung blieb unverändert; derselbe Erfolg fand Statt, als salpetersaures Kupfer auf gleiche Weise behandelt wurde, und es scheint also nur das grüne salzsaure Kupfer durch solches Verfahren auf eine niedrigere Oxydationsstufe gebracht werden zu können. Das Gas betrug von der

oben angeführten Menge Salzes 110,7 Rheintl. Duod. Cub. Zöll, und davon waren 61 Cz. kohlensaures und 49,7 Kohlenoxydgas, das mit blauer Flamme brannte. Die Menge des Gases verhält sich also zu der aus dem ameisensauren Kupfer kaum wie 1 : 5, und das aus dem letztern war auch Kohlenwasserstoffgas, welches mit der diesem eigenen Farbe der Flamme brannte. Zu einer genaueren Analyse fehlte es mir an den Hilfsmitteln; auch blieben die Producte sich in verschiedenen Versuchen, in Hinsicht auf die Mengen an Säure und Gas, und das Verhältniß der beiden Gasarten unter sich, nicht gleich. Die Verhältnismenge des Metalles in dem Rückstande

5.

Ameisensaurer Baryt.

a. Die Krystalle des ameisensauren Baryts sind ausnehmend klar und durchsichtig, stark glänzend, von Diamantglanz. Sie sind an der Luft ganz beständig, und sowohl durch Abkühlen, wie durch gelindes Verdunsten der Lauge sehr leicht zu erhalten.

Essigsaures Kupfer.



der Destillation läßt sich in diesem Versuche nicht genau und rein bestimmen. Durch die Zersetzung auf dem nassen Wege, durch ätzendes Kali, erhielt ich ein Mal 117 Gr. schwarzes Oxyd aus 290 Gr. essigsaurem Kupfer, in einem zweiten Versuch aus 520 Gr. des Salzes 128 Gr. Oxyd, welches 40,3 und 40,0 für 100 essigsaures Kupfer giebt. — Aus der Vergleichung der Erscheinungen bei der Zersetzung dieser beiden Salze geht hervor, daß die Ameisensäure in ihrer Verbindung weit mehr verdichtet ist, und daher eine vollständigere Zersetzung derselben unter reichlicherer Gasbildung erfolgt.

5.

Essigsaurer Baryt.

α. Die Krystalle des essigsauren Baryts stehen denen des ameisensauren in den angeführten Eigenschaften nach. An der Luft überziehen sie sich bald mit einer undurchsichtigen Rinde und verwittern zuletzt durch und durch, ohne ihre Form zu verlieren. Bekanntlich hielt man früher den essigsauren Baryt für unkrystallisirbar, bis *Bucholz* zeigte, daß er durch gelindes Verdunsten der Lauge in der gewöhnlichen Temperatur zum Krystallisiren zu bringen sey. (*Trommsdorff's Journal der Pharmacie* etc. Bd. 1, St. 2, S. 77 fg.) Die Länge der Zeit aber, welche er dazu bedurfte, verbunden mit der geringen Dicke der Krystalle, und der angezeigten Art, sich zu gruppiren, so wie die Angabe, daß sich die Krystalle an der Luft halten, zeigen mir, daß diese Krystalle von denjenigen verschieden sind, welche ich durch den

Ameisensaurer Baryt.

6. Die Gestalt dieser Krystalle des ameisensauren Baryts ist vom Hrn. Prof. *Bernhardi* auf folgende Weise bestimmt worden:

„Die Form des ameisensauren Baryts ist sehr einfach. Sie ist ein gerades vierseitiges schiefwinkliges Prisma, das an beiden Enden durch auf die stumpfen Kanten aufgesetzte Flächen zugeschärft ist. Die Seitenflächen sind mehrentheils in die Länge gezogen, Fig. 2; selten stoßen sie mit den Zuschärfungsflächen in eine gemeinschaftliche Ecke zusammen, Fig. 1. Zuweilen bemerkt man außerdem noch

gleich zu erzählenden Handgriff sehr leicht erhalte; Man verdunstet nämlich die Auflösung des essigsau-
ren Baryts, welche man durch Auflösung von koh-
lensaurem Baryt in verdünnter reiner Essigsäure be-
reitet hat, gelinde bis zur völligen staubigen Tröcken-
heit, löst dann den Rückstand in der eben hinrei-
chenden Menge destillirten Wassers in der Tempe-
ratur der Milchwärme wieder auf, filtrirt die Auflö-
sung und stellt sie in einer flachen Schale zum gelin-
den Verdunsten hin. In nicht langer Zeit setzen sich
schon Krystalle an, die selbst in kleinerer Menge von
Lauge oft sehr ansehnlich werden. Ohne dieses Ver-
fahren wollte es mir nie gelingen, andere als dünne
nadelförmige Krystalle zu erhalten, wenn gleich ich
überflüssig kohlensauren Baryt zusetzte, und damit
erhitzte. Wahrscheinlich rührt diese Erscheinung
von dem so nicht völlig zu bewirkenden Neutrali-
tätzustande und einem noch übrig bleibenden Grade
von Begeisterung der Säure her. Ob vielleicht durch
Zusatz von etwas kaustischem Baryt ein ähnlicher
Erfolg zu bewirken sey, habe ich noch nicht ver-
sucht.

b. Die Krystalle des essigsaueren Baryts, welche
Hrn. Prof. *Bernhardi* zur nachfolgenden Beschrei-
bung gedient haben, sind von der Güte des Hrn. Dr.
Bucholz's mitgetheilt worden.

„Die wenigen deutlichen Krystalle dieser Sub-
stanz, welche ich zur Hand hatte, waren stark in die
Länge gezogene achtseitige, auf den Seitenflächen et-
was der Länge nach gestreifte Prismen, die mit vier,
unter verschiedenen Winkeln auf die spitzern Seiten-
kanten aufgesetzten, Flächen zugespitzt waren, Fig. 2,
Von den Winkeln, unter welchen die Seitenflächen

schmale Flächen, welche die schärfsten Seitenkanten abstumpfen, Fig. 3. Die Flächen MM stoßen an der Kante F ungefähr unter $75\frac{1}{2}^{\circ}$, die Flächen P an den Kanten B unter beinahe 82° zusammen.“

„Als Grundform dieser Substanz kann man daher ein Rectanguläroctaëder, Fig. 1, ansehen, in welchem die längere Diagonale einer auf den Flächen MM senkrecht aufstehenden und durch O laufenden Fläche zur kürzern wie $\sqrt{5} : \sqrt{3}$, und die gerade Linie, die von O zur gegenüberstehenden ähnlichen Ecke gezogen werden kann, zu der Länge der Kante F wie $\sqrt{3} : 2$ sich verhält.“

Verhältnisse der Abnahme:

P,	M,	F,
$\frac{P}{f}$	$\frac{M}{f}$	$\frac{F}{f}$

Arten der Krystallisation:

- 1, PM, Fig. 1, 2.
- 2, PMf, Fig. 3.

Maafse der vorzüglichsten Winkel:

Einfall von P auf P bei O	$98^{\circ} 12'$
— — — — — B	$81^{\circ} 48'$
— — M — M — O	$104^{\circ} 28'$
— — — — — F	$75^{\circ} 32'$
— — — — — f	$127^{\circ} 46'$

Essigsaurer Baryt.

zusammenstießen, fand ich vier einander gleich, und diese betrug ungefähr 151° . Von den übrigen maßen zwei der gegenüberstehenden etwa 154° , und die zwei andern 105° . Auf diese letztern waren die Zuspitzungsflächen unter 122° , auf die vorhererwähnten unter 116° , aufgesetzt. Die Zuspitzungsflächen selbst fielen unter gleichen Winkeln von ungefähr 159° auf einander ein. Aus diesen Ausmessungen ließ sich schließen, daß man die vier Zuspitzungsflächen an jedem Ende als die primitiven betrachten, und also zur Grundform ein Rectanguläroctaëder, Fig. 1, annehmen müsse, in welchem das Verhältniß der längern Diagonale einer auf den Flächen M, M senkrecht ruhenden und O schneidenden Fläche zur kürzern $= 2 : 1$, und jenes der geraden Linie, die von O zur gegenüberstehenden ähnlichen Ecke gezogen werden kann, zu der Länge der Kante F $= \sqrt{2} : \sqrt{5}$ zu setzen ist.“

Verhältnisse der Abnahme:

$$\begin{array}{ccccccc} P, & M, & F, & A^1, & 5 & A^1, & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \end{array}$$

Arten der Krystallisation:

- 1) P M α β , Fig. 2, die gewöhnlichste Form,
- 2) P n α β . Fig. 3, nur ein Mal bemerkt,

Maasse der vorzüglichsten Winkel:

Einfall von P auf P	$115^\circ 22'$
— — M	$159^\circ 6'$
— — Kante b	$122^\circ 19'$
M — M	$126^\circ 52'$
— — Kante f	$116^\circ 34'$

Ameisensäurer Baryt.

c. Der ameisensaure Baryt braucht in einer Temperatur von $+12^{\circ}$ R. auf 100 Theile nahe 400 Wasser zur Auflösung.

d. 100 Theile in Wasser aufgelöst und mit Schwefelsäure gefällt, gaben 102 Gr. schwefelsauren Baryt. In einem andern Versuche wurden für die gleiche Menge 101,7 Gr. gewonnen. Dieses giebt nach dem Bucholz'schem Verhältniß von 67,51 Baryt in 100,0 schwefels. Baryts, 68,86 und 68,65 Baryt in 100 ameisens. Baryts, so daß 31,14 und 31,35 für Säure und Krystallwasser bleiben. Von letzterem scheint keine merkliche Menge vorhanden zu seyn, indem 50 Gr. des zerriebenen Salzes, lange Zeit in der Wärme gehalten, nichts am Gewicht verloren hatten,

Essigsaurer Baryt.

41

Einfall von n auf Kante f	146° 18'
α — α	103° 20'
— — β	151° 12'
β — β	134° 16'
Kante C — C	137° 10'
Ebener Winkel p	93° 50'
— — m	70° 32'

„Vergleicht man diese Krystallisation mit der des ameisensäuren Baryts, so hat sie weiter keine Aehnlichkeit mit ihr, als daß sich die Grundformen beider auf ein Rectanguläroctaëder zurückführen lassen; denn die drei Dimensionen, nach welchen man gewöhnlich die Grundform bestimmt, sind in beiden wesentlich verschieden, in dem ameisensäuren Baryt nämlich $\sqrt{5} : \sqrt{3} : 2$; in dem essigsäuren $\sqrt{8} : \sqrt{2} : \sqrt{5}$, so daß die Form des einen auf keine Weise aus der Form des andern abgeleitet werden kann, beide also, in bloß krystallographischer Hinsicht, als ganz verschieden betrachtet werden müssen.

c. Der essigsäure bedarf dessen nach *Bucholz* (Beiträge zur Erweiterung der Chemie 3tes Heft S. 105) in einer Temperatur von 10 — 12° nur 125 Theile.

d. Von 100 Theilen essigsäurem Baryt erhielt *Bucholz* nur 84 Theile schwefelsäuren Baryt (ebd. S. 103), welche 56,70 Baryt anzeigen. Die Krystalle verlorén durch Erhitzung 0,07 Krystallwasser, so daß 56,93 für die Säure in 100 Theilen des krystallisirten Salzes übrig bleiben.

Versuche und Ansichten

über

die vegetabilische und thierische Kohle, zur Begründung einer Theorie ihrer Farbe, Geruch und Geschmack zerstörenden Wirkungen;

von

F. C. VOGEL, Apotheker zu Bayreuth.

Erste Abtheilung,

von den verschiedenen Zuständen der vegetabilischen und thierischen Kohle, und von ihren Wirkungen auf die Pflanzenpigmente.

Wir finden es häufig, daß Körper, welche täglich in die Sinne fallen und dabei in großer Menge vorkommen, ihrer Natur nach, so wenig bekannt sind, daß sie in dieser Hinsicht mit den neuesten Entdeckungen im Gebiete der Physik und Chemie in gar keine Vergleichung gebracht werden können. Ein Beispiel hiezu liefern uns die vegetabilischen und thierischen Kohlenarten.

Zwar haben Fontana, Priestley, Scheele, Morveau, Rouppe, Parrot, Grindel u. a. zu ihrer Zeit der vegetabilischen Kohle ganz die Aufmerksamkeit geschenkt, welche dieser Körper verdient; allein seit

dieser Periode scheint bis auf Davy, der sich mit dem Verhalten der Alkalimetalle zur Kohle beschäftigte, wenig mehr von Bedeutung zur Untersuchung dieses Gegenstandes geschehen zu seyn.

Vorzüglich interessirten mich Lowitzs Entdeckungen über die Farbe, Geruch und Geschmack zerstörende Wirkung der Holzkohle. Den Grund dieser Wirkung aufzufinden, war mein Bestreben. Es ist zwar sehr leicht auszumitteln, welche Körper durch die Kohle zerstört werden, aber zu bestimmen, auf welche Weise dieses erfolge, ist keine so leichte Aufgabe.

Schon die holländischen Naturforscher erkannten die Wichtigkeit dieses Gegenstandes, und hofften das Dunkel, das ihn umhüllte, durch eine Preisfrage zu verscheuchen. Ob sie ihren Zweck erreicht haben, ist mir nicht bekannt geworden.

Man war Anfangs geneigt, die Farbe, Geruch und Geschmack zerstörende Wirkungsart der Kohle für eine bloße mechanische Anziehung der Farbe, Geruch und Geschmack gebenden Theilchen zu halten; allein man merkte bald, daß man mit dieser Erklärungsart nicht ausreiche, und fing deshalb an, wie Van Mons und Grindel, diese Wirkung für eine chemische anzusehen.

Ehe ich zu den Experimenten schreite, will ich erst meine Ideen über diesen Gegenstand angeben. Die ausgeglühte Holzkohle zerstört bekanntlich die Farbe, den Geruch und den Geschmack verschiedener Körper. Betrachten wir diese genauer, so sind sie entweder vegetabilische oder animalische Körper, oder sie sind wenigstens vegetabilischen oder animalischen Ursprungs; sie bestehen mithin entweder aus

Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, oder aus diesen Stoffen und Stickstoff. So vernichtet z. B. die ausgeglühte Holzkohle unter den vegetabilischen Körpern die Farbe der Rosenblätter, den Geruch des Knoblauchs, unter den thierischen Körpern den faulen Geruch des Fleisches; sie besitzt ferner die unschätzbare Eigenschaft, das faule Wasser zu einem trinkbarem Zustande zurückzuführen, gefärbte Salzlaugen zu entfärben u. s. w.

Woher rührt nun aber die Fäulniß des Wassers? Sie kann verschiedenen Ursprungs seyn; immer aber wird sie von Körpern veranlaßt werden, die vegetabilischer oder thierischer Natur sind. Es ist uns ja bekannt, daß ein Tropfen des scheinbar reinsten Wassers eine kleine belebte Welt ist. Millionen von Infusorien freuen sich in demselben ihres kurzen Daseyns, bis ihre todtten Leiber auch diesen ursprünglich reinen Tropfen Wassers mit faulenden Stoffen erfüllen *). Absolut reines Wasser, wenn anders eines darzustellen wäre, würde höchst wahrscheinlich nie in Fäulniß übergehen; man kann daher nicht annehmen, das Wasser selbst, die bloße Vereinigung von Wasser- und Sauerstoff, erleide eine Fäulniß, wohl aber die darin befindlichen thierischen und vegetabilischen Körper. Wir finden darum auch hier wieder den Sauerstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in dem mit faulen Stoffen angeschwängerten Wasser.

Auch die mehr oder weniger gefärbten Laugen von Salzen, Alkalien und Säuren verdanken ihre Farbe einem oxydirten Hydrocarbonat, oder einem

*) Deimann. Allgem. Journ. der Chemie. 4. B. S. 530. V.

oxydirten flüssigen Kohlenstoffe, der in seiner Oxydationsstufe zwischen der Kohle und dem Kohlenstoffoxydgas steht. Wir wollen eine durch zu starke Erhitzung gelb oder braun gewordene flüssige Weinsäure betrachten; man erklärt das Gelb - oder Braunwerden, wenn kein fremder vegetabilischer, oder animalischer Körper hinzugekommen ist, aus der Zersetzung eines Theils der Säure, und nimmt an, daß der in größerer oder geringerer Menge nebey ausgeschiedene oxydirte Kohlenstoff (Kohle) die Farbe bewirke. Allein die Farbe mag noch so dunkel seyn, so wird sich doch nie eine Spur von Kohle absetzen; oder soll hier die Kohle in einem solchen Zustande vorhanden seyn, wie die unsichtbare, durch eine Säure aus einer mit vielem Wasser verdünnten Kieselfeuchtigkeit ausgeschiedene Kiesel-erde? Kaum möchte dieses anzunehmen seyn; wohl ist aber dieser färbende Theil noch immer ein oxydirtes Hydrocarbonat, wie die Weinsäure selbst; nur das Verhältniß seiner Bestandtheile ist ein anderes; der Kohlenstoff mag prädominiren, aber chemisch und nicht mechanisch.

Ist die durch Salpetersäure gebildete, thierische, verpuffende Substanz und Hatchets künstlicher Gerbstoff etwas anderes, als ein modificirtes oxydirtes Hydrocarbonat?

Kommt eine Aetzkalilauge mit vegetabilischen, oder thierischen Theilen zusammen, so erleiden letztere eine Zersetzung, und die Lauge wird mehr oder weniger gefärbt. Hier ist wahrscheinlich eine Zersetzung durch das Spiel der vorbereitenden Verwandtschaft erfolgt. Das Alkali kann wegen seiner großen Verwandtschaft zur Kohlensäure (auch zum

Wasser) diese aus den vegetabilischen, oder thierischen Theilen zusammensetzen, und ein neues Product, das die Lauge färbt, kann ebenfalls entstehen. Es versteht sich, daß diese Zersetzungen nur dann entstehen werden, wenn die Körper von der Art sind, daß sie, vermöge des geringen Zusammenhangs ihrer Bestandtheile, eine Zersetzung erleiden können. Erfolgt diese nicht, und haben überdies diese Körper noch Affinität zum Alkali, so werden sie vielleicht unverändert mit diesem in chemische Verbindung treten; aber auch die Oele, wenn sie mit den Alkalien zu Seifen übergehen, scheinen erst eine Veränderung zu erleiden, so ferne diese nicht erst erfolgen sollte, wenn sie wieder durch Säuren aus den Alkalien ausgeschieden werden.

Also immer organische Körper wird die Kohle zerstören, und immer solche, die aus Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, und auch aus Stickstoff zusammengesetzt sind.

Wir wollen nun nach dem jetzigen Zustande unseres chemischen Wissens die verschiedenen Fälle angeben, die einen Erkenntnißgrund der Geruch, Geschmack und Farben zerstörenden Wirkung der Holzkohle abgeben könnten.

1) *Die rein mechanische Wirkung der Holzkohle.* Wenn die Kohle bloß wie ein Filter wirkte, so würden viele andere Körper dasselbe leisten, was man wohl nicht finden wird. Und wie viele Schwierigkeiten würde diese Erklärungsart haben *streng* angewandt auf die Geruch und Geschmack zerstörende Wirkungsart der Kohle! Doch ich verweile geflissentlich nicht dabei, weil die Unhaltbarkeit dieser Ansicht sich nachher von selbst ergeben wird.

Denn in der That kann jene Wirkungsart der Kohle keine andere als eine *chemische* seyn. Aber bei dieser Annahme vervielfältigen sich wieder unsere Ansichten. Denn

2) *Die chemische Wirkungsart der Kohle* läßt sich füglich wieder in drei Unterarten abtheilen.

a. *Die chemische Anziehung* der Holzkohle zu den Farbe, Geruch und Geschmack gebenden Theilchen.

Diese Wirkungsart der Holzkohle giebt besonders einen Erklärungsgrund für ihre Farben zerstörende Eigenschaft ab; und ist der Farbestoff einer Flüssigkeit zugleich das Geruch und Geschmack gebende Princip, so läßt sich auch von einer solchen Wirkung die Geruch und Geschmack zerstörende Eigenschaft ableiten. Es ist bekannt genug, daß mehrere Pflanzenpigmente eine wahrhaft *chemische* Verbindung mit mehreren festen Körpern eingehen, ohne darum immer ihre Farbe zu verändern, und daß wiederum andere dieser Pigmente *die adjectiven*, zu gewissen festen Körpern gar keine Verwandtschaft besitzen; in solchen Fällen muß häufig die uneigentlich sogenannte aneignende Verwandtschaft ihr Spiel treiben, und das Färben durch Mittel bewirkt werden, die in der Färbekunst unter den Namen der *Beitzen* bekannt sind. Ist aber der Farbestoff nicht zugleich Geruch und Geschmack gebend für eine Flüssigkeit u. s. w. sondern haben beide ihren Grund in einer *flüchtigen* Substanz, wie es häufig der Fall ist, z. B. bei einem ätherischen Oele, so wird die gedachte Wirkungsart der Kohle weit sparsamer einen Erklärungsgrund ihrer zerstörenden Eigenschaft abgeben können, und weit häufiger mögen die folgenden

rein chemischen Wirkungen eine Anwendung für diese Fälle erlauben.

b) *Rein chemische Wirkung der Holzkohle: Oxydation, Desoxydation, Hydrogenation, Dehydrogenation.*

Es ist bekannt, daß die Wirkung, von der wir sprechen, vorzüglich der *frisch ausgeglühten Kohle* zukomme und daß die von den Kohlenmeilern herkommende, der Einwirkung der Luft u. s. w. ausgesetzte Kohle in dieser Hinsicht nur wenig leiste.

Aus den Versuchen eines Monozzo, Rouppe u. a. ist es ferner bekannt, daß die frisch ausgeglühte Holzkohle das Vermögen besitze, das atmosphärische Gas und andere Gasarten in beträchtlicher Quantität zu verschlucken. Diese Eigenschaft der Holzkohle veranlaßte schon Van Mons anzunehmen *), daß die zerstörende Wirkung der Kohle darin bestehen möge, daß sie das aus der Atmosphäre zugleich mit dem Stickgas angezogene Sauerstoffgas sowohl an die Farbenheilchen, als auch an die Geruch und Geschmack gebenden Körper absetze und dadurch Farbenlosigkeit u. s. w. bewirke; eine Annahme, die so viel für sich hat, daß man ihr, so lange noch kein Experiment hierüber angestellt ist, den Beifall unmöglich versagen kann, zumal da es bekannt ist, daß durch Anhäufung des Sauerstoffes in einem farbigen Körper meisten Theils Farbenlosigkeit hervorgebracht wird. Wollen wir den stinkenden Geruch und faulen Geschmack des Wassers zum Theil von dem durch die Zersetzung organischer Theile entstandenen Schwe-

*) Scherer's allgem. Journ. d. Ch. p. 127.

fel- und Phosphorwasserstoff ableiten, so wird das Oxygen der Kohle ebenfalls beide Stoffe durch Oxydation zu zerstören vermögend seyn. Bestünde der Geruch und Geschmack einer Flüssigkeit in einem ätherischen Oele, so konnte dieses durch Oxydation in ein Geruch- und Geschmack-loses Harz umgewandelt und als solches von der Kohle angezogen werden.

Wir werden aber in der Folge finden, daß die stark ausgeglühte und im luftleeren Raum erkaltete Kohle ebenfalls eine zerstörende Kraft besitze, wenigstens farbenzerstörend wirke. Die glühend im Wasser abgelöschete Kohle entfärbt ebenfalls, wie ich gefunden habe; sie ist bekanntlich nach Brugnatelli eine hydrogenirte Kohle; hier könnte Hydrogenation und wiederum Desoxydation durch Hygrogenation stattfinden. Die Holzkohle hinterläßt nach dem Verbrennen einige Procente Asche; diese ist aus Alkalien, Erden und Metalloxyden zusammengesetzt; und da diese Körper nach Davy's entscheidenden Versuchen sämtlich metallischer Natur und Oxyde sind, so wäre es möglich, daß sie durch ein heftiges Glühen in einen metallischen Zustand versetzt wurden, und denn desoxydirend auf den Körper wirkten.

c) *Die electrisch chemische Wirkung der Kohle.*

Die Tauglichkeit der Kohle zur Construction einer galvanischen Säule, ihre electromotorische Kraft, ihr Leitungsvermögen sind bekannt genug. Es würde zwar schwer seyn, sich hier eine deutliche Vorstellung von dieser Wirkungsart zu machen; allein es ist nicht unwahrscheinlich, daß sie in den unter a und

b. angeführten Functionen thätig mitwirke. Wir wissen z. B., daß das Kochen und Verdampfen einer Flüssigkeit besser von Statten gehe, wenn sich in derselben einige feste Körperchen befinden, indem von diesen das Kochen (die Gasentbindung) immer zuerst und sehr reichlich ausgeht. Sättigen wir ein kohlen-saures Alkali mit einer Säure, so finden wir, daß die Entbindung des kohlensauren Gases an einem solchen Körperchen und an den Wänden des Gefäßes auffallend schneller erfolge, als in den übrigen Theilen der Flüssigkeit. Diese Erscheinung mag nicht allein auf der zur Gasbildung erforderlichen Wärmezuleitung, sondern auch auf einem electrischen Proceß beruhen. Die Kohle könnte, als fester Körper, auf eine ähnliche Art zur Entfernung solcher Gasarten beitragen, die in einer Substanz den faulen Geschmack und stinkenden Geruch hervorgebracht haben. —

Es würde leicht seyn, die Ansichten über die chemische Wirkungsart der Holzkohle auf eine mannigfaltige Art zu vereinzeln, besonders wenn man auf die Natur der verschiedenen Körper, die eine Zersetzung von ihr erleiden, Rücksicht nimmt; aber ohne Experiment würden solche Ansichten keinen Schritt weiter führen, und es steht zu erwarten, ob auch nur manche der eben angeführten chemischen Processe in der Wirklichkeit nachgewiesen werden können. Die aber unter a, b und c angeführten möglichen Wirkungsarten der Kohle sollten deshalb bei meinen practischen Untersuchungen auch nur als Leitfaden dienen, *ohne daß ich in sie einen größeren Werth, als den der bloßen Möglichkeit legte.*

Bekanntlich steht die Quantität der Kohle mit den Theilchen eines Körpers, die von ihr zerstört werden, z. B. mit dem Farbestoffe einer Flüssigkeit, in gar keinem Verhältnisse; es können mehrere hundert Gran Kohle erfordert werden, um *einen einzigen* Gran Farbestoff den Sinnen zu entziehen; wie soll ein so geringer Theil, oder wie sollen die durch dessen Zersetzung entstandenen Producte in der Kohle, oder in der Flüssigkeit wieder aufgefunden werden. Wir finden hier große Schwierigkeiten im Experiment. Kein Wunder, wenn sich noch niemand mit einer so mühsamen Untersuchung beschäftigen mochte. Alles, was man bisher in dieser Sache geleistet hat, bestand bloß darin, daß man zu erforschen suchte, welche Körper von der Kohle eine Veränderung erleiden, ohne sich aber um den Grund derselben zu bekümmern; und um diese Veränderung wahrzunehmen, werden bloß gesunde Sinnen erfordert.

Es ist der Natur der Sache gemäß, daß sich die Einwirkungen eines Körpers auf andere nicht vollständig einsehen läßt, wenn nicht erst der Zustand dieses Körpers selbst gehörig erforscht ist. Da nun die Natur der vegetabilischen und thierischen Kohle noch wenig untersucht ist, so war es meine erste Sorge, die verschiedenen Zustände der Kohle, die sich bei ihrem Zerstörungsgeschäfte thätig zeigen könnten, auszuforschen, ehe ich zu den Entfärbungsversuchen, die einen Gegenstand der gegenwärtigen Abhandlung ausmachen, schreiten konnte.

Die Untersuchungen, die man in dieser Abhandlung finden wird, sind größtentheils neu, und wenn ich manchmal genöthigt ward, die Experimente ei-

niger Naturforscher, zu wiederholen, so geschah dieses bloß, weil diese in ihren Angaben nicht übereinstimmten, oder manchen Gegenstand in einer gewissen Unbestimmtheit gelassen hatten.

Mein erstes Augenmerk war auf die *gewöhnliche* *) und auf die *frisch ausgeglühte* und an der Luft wieder erkaltete Holzkohle gerichtet. Schon frühere Erfahrungen hatten mich belehrt, daß letztere beim Zusammentreffen mit einer Flüssigkeit ein *Aufbrausen* bewirke, so daß sich demnach bei diesem Prozesse Gasarten entbinden, die ich zu untersuchen für höchst nothwendig erachtete.

Um die Gasarten, die durch Einwirkung der Kohlenarten auf Flüssigkeiten hervorgebracht werden, auffangen zu können, liefs ich mir eine Geräthschaft verfertigen, die eben so einfach, als zweckmäfsig ist. Sie besteht in einem cylindrischen Gefäfs von überzinnem Eisenbleche, oder noch besser von Glas a; (Tafel I. Fig. 5.) Dieser Cylinder hat zwei Mündungen b und c, wovon die eine c eine Röhre enthält, die in den pneumatischen Apparat geht; in die andere Oeffnung b paßt genau ein trichterförmiges Gefäfs d, das unten bei e offen, hingegen oben bei f mit einem Deckel vollkommen luftdicht verschlossen ist. Durch den Deckel des Trichters geht ein kleiner hohler Cylinder, durch den sich ein starker Draht von Messing auf und nieder schieben läfst; am untern Ende dieses Drahtes

*) Unter dem Ausdruck „gewöhnliche Holzkohle“ verstehe ich immer die von den Meilern kommende Kohle, die wenig oder keine zerstörende Eigenschaften besitzt.

ist ein genau passender Korkstöpfel angebracht, der durch das Hintunterschieben des Drahts den Trichter verschließt, durch das Herausziehen aber öffnet. Damit jedoch durch den kleinen Cylinder, worin der Draht hin und her bewegt werden kann, kein Gas entweichen möge, so ist am Draht ein kleines Stückchen Leder angebracht, das sich durch das Hinaufschieben des Drahts ganz fest in diesem kleinen Cylinder anlegt, und ihn somit luftdicht verschließt. Der Trichter hält genau den halben Kubikinhalt des Cylinders a. Will man mit diesem Apparat operiren, so füllt man den Cylinder halb mit der zu prüfenden Flüssigkeit an; kehrt den Trichter um, zieht den Draht zurück, damit sich der Trichter öffne, und füllt nun denselben mit der zu untersuchenden fein gepulverten Kohle; dann stößt man den Stöpfel mit Vorsicht nieder in die Oeffnung, damit kein Kohlenpulver herausgestossen und der Trichter gut verschlossen werden kann. Man bringt nun den Trichter wieder auf den Cylinder, verschließt die Fugen mit nasser Blase, wenn der Trichter nicht so eingerichtet ist, daß er luftdicht an den Cylinder angeschraubt werden kann, und zieht nun den Draht zurück, so wird sich der Trichter öffnen, und die Kohle allmählig in die in dem Cylinder befindliche Flüssigkeit herabfallen. Da dieses Herabfallen sehr langsam vor sich geht und noch durch Anklopfen an den Trichter unterstützt werden muß, und die Kohle überdies nur sehr langsam in der Flüssigkeit untersinkt, so hat man Zeit genug, noch überdies den kleinen hohlen Cylinder am äußern Ende mit etwas Kitt zu verschließen, wenn etwa das Lederstückchen ihn nicht vollkommen

verschliessen sollte. Da der Draht nur sehr streng hin und her bewegt werden kann, so hat man nicht zu fürchten, daß er wieder herabsinke. Durch einen gelinden Druck auf den Deckel des blechernen Trichters kann man leicht erfahren, ob der Apparat völlig luftdicht ist, denn in diesem Falle wird das Wasser in der Entbindungsrohre sogleich in Oscillation gerathen, und an einer Stelle stehen bleiben, wenn der Druck fort dauert.

1) *Verhalten der ausgeglühten Fichtenkohle mit reinem destillirten Wasser.*

Der Cylinder wurde zur Hälfte mit 9 Unzen reinen destillirten Wassers angefüllt; der Trichter mit zwei Unzen Kohlenpulver. Als die Kohle in den Cylinder herabfiel, entwickelten sich nach und nach 15,81 rheinlandische Kubikzoll Gas *). Zur Untersuchung dieser Gasart war ein genaues Volta'sches Endiometer unumgänglich nothwendig; da ich aber nicht sogleich in den Besitz eines solchen gelangen konnte, so stellte ich vor der Prüfung dieser Gasart noch drei Versuche 2, 5, 4 und 5 an. Das Wasser, worin sich die Kohle befand, reagirte stark alkalisch, und hatte einen faden Geschmack.

2) Da das Wasser in dem vorigen Versuche *un-
ausgekocht* war, und vielleicht auch ein Theil der in dem Wasser enthaltenen atmosphärischen Luft ausgetrieben wurde, so brachte ich gut ausgekochtes

*) Der Kürze halber will ich hier für immer erwähnen, daß alle in dieser Abhandlung vorkommende Kubikzolle für rheinlandische angesehen werden müssen.

und halb abgekühltes Wasser in den Cylinder; allein es entwickelte sich noch etwas mehr Gas als in dem vorigen Versuche, und das Wasser reagirte ebenfalls stark alkalisch.

3) *Gewöhnliche unausgeglühte gepulverte Fichtenkohle* gab keine Spur einer Gasart.

4) Da in der Holzkohle Erden, Alkalien und Metalle enthalten sind, die vielleicht durch das Glücken in einen metallischen Zustand versetzt und durch Berührung mit Wasser wieder oxydirt werden können, wodurch dann Wasserzersetzung und alkalische Reaction stattfinden können, so bereitete ich mir aus gereinigtem Weinstein durch das Verkohlen eine *reine Kohle*, um auch mit dieser einen ähnlichen Versuch anzustellen. Da aber der Weinstein einige Procente weinsteinsäuren Kalk enthält, so dafs beim Verkohlen desselben kohlen-saurer Kalk mit der Kohle, auch nach dem Auslaugen, gemengt zurückbleiben mußte, und da überdies durch bloßes Auslaugen auch das Kali nur sehr schwer aus der Kohle wegzuschaffen ist, so kochte ich die äußerst sorgfältig ausgelaugte Kohle noch mit Salzsäure. Es erfolgte ein äußerst heftiges Aufbrausen durch die Entwicklung der Kohlensäure aus dem kohlen-sauren Kalke und Kali. Die Kohle laugte ich nun so vollkommen aus, bis keine Spur vom salzsauren Kalke in der Flüssigkeit mehr zu entdecken war. Nach einem heftigen Ausglühen und Wiedererkalten brachte ich diese Kohle in den oben beschriebenen Entbindungs-Apparat; sie gab ebenfalls Gas von sich, nur nicht in der Menge wie die

gewöhnliche ausgeglühte Holzkohle. Das Wasser reagirte nicht alkalisch *).

*) Eine Quantität von der auf obige Art gereinigten Weinsteinkohle verbrannte ich auf einem eisernen Löffel; es blieb eine beträchtliche Menge einer gelblichen Asche zurück, die mit Salzsäure übergossen kein Aufbrausen hervorbrachte und sich nur wenig auflöste. In der Auflösung befand sich etwas Thonerde und Kalk; der Rückstand der Asche wurde in Schwefelsäure nicht aufgelöst, und knirschte zwischen den Zähnen stark wie Kieselerde. Die Verunreinigung dieser Weinsteinkohle mit Kiesel- und Thonerde konnte zum Theil von dem Verbrennungs - Gefäß des Weinsteins abhängen. Um nun gewiss zu seyn, ob die Kohle der Weinsteinsäure beim Verbrennen wirklich Asche hinterlasse, oder nicht, so bereitete ich mir eine ganz vorzüglich reine Säure, die weder weinsteinsäuren, noch schwefelsäuren Kalk, noch ein anderes Salz durch die bekannten Reagentien zu erkennen gab. Die krystallisirte und getrocknete Säure wurde abermals in absolutem Alkohol aufgelöst und nochmals krystallisirt, um alle in dieser Flüssigkeit unlöslichen Salze hinwegzuschaffen, und dann in einem Glase bei einer sehr mäßigen Temperatur verkohlt; es hinterblieb nicht viel Kohle, die ganz das Aussehen wie ein Bündel schwarzer krauser Haare hatte, sehr spröde war und beim Verbrennen eine Asche hinterließ, die ganz die Structur der Kohle beibehielt, aber so leicht war, daß sie der leiseste Hauch davon führte. Wegen ihrer geringen Quantität konnte sie nicht weiter untersucht werden. Wenn gleich die Weinsteinsäure durch das Verkohlen wenig Kohle hinterläßt, so giebt diese durch das Verbrennen doch viel Asche. Daß diese Asche in einer Erde, oder einem unschmelzbaren Kali, bestehen mußte, geht daraus hervor, daß sie sich unschmelzbar zeigte. Wovon soll nun aber die Entstehung dieser Asche abgeleitet werden? Die bei diesem Versuche angewandte

5) Unsern bisherigen Erfahrungen zu Folge könnte man wohl annehmen, daß die Salzsäure keine andere Wirkung auf die Holzkohle ausübe, als daß sie ihr bloß das freie anhängende Kali entziehe; allein will man sichere Resultate haben, so muß man die zu vergleichenden Körper durchaus in ein und dasselbe Verhältniß setzen; und aus diesem Grunde behandelte ich die gewöhnliche fein gepulverte Holzkohle ebenfalls mit Salzsäure ganz so wie im vorigen Versuche. Nachdem sie geglüht worden war, so gab sie dieselbe Quantität Gas, wie die nicht mit Salzsäure gekochte und ausgeglühete Kohle; aber das Wasser reagirte nicht im geringsten alkalisch, so daß demnach diese Reaction wahrscheinlich nur von einer während dem Ausglühen der Kohle entstandenen Portion Asche abzuleiten ist.

Aus diesen Versuchen geht nun hervor, *welcher bedeutende Unterschied zwischen der unausgeglühten gewöhnlichen und der ausgeglühten Holzkohle stattfindet*, indem der erstern das Vermögen, mit Wasser Gas von sich zu geben, ganz mangelt. Worauf dieser Unterschied beruhe, wird sich in der Folge ergeben.

Vorsicht bürgte mir dafür, daß sie weder durch das Hinzukommen eines andern Körpers, noch aus dem Glase herbeigeführt werden konnte. Entweder mußten die diese Asche bildenden Erden in der Weinsteinsäure schon präexistiren, und in dieser durch die bis jetzt bekannten Reagentien nicht darstellbar seyn, oder sie sind ein Product der Verbrennung und mithin *zusammengesetzter Natur*. Wenn man den Versuch selbst angestellt hat: so möchte man, bei dem Anblicke alles Einzelnen, geneigt werden, das letztere anzunehmen.

Vogel.

zahlreiche Versuche die volle Gewissheit, *dass die luftvolle Kohle immer einen Theil Sauerstoff zurückhalte, wenn sie mit tropfbarflüssigem Wasser in Berührung kommt.* Das Gas aus der luftvollen

Weinsteinkohle verhielt sich eben so, und war immer ärmer an Sauerstoffgas, als die atmosphärische Luft.

7) Die ausgeglühte Holzkohle schluckt bekanntlich nach dem Abkühlen atmosphärisches Gas (und andere Gasarten) ein. Es war nun zu prüfen, wie sich die vom atmosphärischen Gas befreite Kohle gegen das Wasser verhalte. Ich brachte deshalb vollkommen glühende Stücke Kohle schnell unter Quecksilber in den Quecksilberapparat, und ohne sie wieder mit der atmosphärischen Luft in Berührung zu bringen, unmittelbar unter ein mit Quecksilber gefülltes und mit eben dieser metallischen Flüssigkeit gesperrtes Glas. Ich überschüttete dann die Quecksilberfläche mit destillirtem und ausgekochtem Wasser, und liess dieses nach dem Erkalten unter das Glas treten; es entbanden sich nur einige Bläschen Gas. Will man auch diese geringe Gasentwicklung vermeiden, so muss man mit Blitzschnelle die glühende Kohle in Quecksilber untertauchen; denn im entgegengesetzten Falle wird diese Kohle sogleich etwas atmosphärische Luft anziehen, indem sie wegen der grossen Wärme raubenden Kraft des Quecksilbers zum Theil erkaltet, ehe sie noch ganz unter das Quecksilber gebracht ist. Dann ist auch erforderlich, dass das Quecksilber vorher ausgekocht, und dadurch von aller darin befindlichen atmosphärischen Luft befreiet worden sey. Stellt man dieses Experiment mit der Aenderung an, dass man die glühende Kohle zu-

erst an der Luft erkalten läßt, so findet natürlich Gasentwicklung wie im Versuch 1 Statt.

Da die gewöhnliche Kohle eine zahllose Menge feiner Kanäle (die ehemaligen Saftgänge) enthält, so werden diese, wenn sie glühend im Quecksilber abgelöscht werden, ganz mit diesem Metall angefüllt. Zerbricht man eine solche Kohle, so hat sie das Ansehen, als wäre sie völlig versilbert, und unter einem Vergrößerungsglas sieht man eine Milchstrasse im Kleinen, Millionen von Quecksilberkügelchen, deren jedes den Anfangspunct eines mit Quecksilber erfüllten Kanals anzeigt. Laßt man aber die Kohle an der atmosphärischen Luft erkalten und mithin diese absorbiren, und bringt sie dann unter Quecksilber, so findet man von diesem Metall wenig oder gar keine Spur in derselben; und mithin weicht die, vielleicht auch durch die Kraft der Capillarität festgehaltene, Luft nicht dem Quecksilber. Daß aber das Vermögen der Holzkohle, Gasarten zu absorbiren, nicht von ihrer Capillarität abhängt, scheint daraus hervorzugehen, daß die ganz fein gepulverte Kohle und die Weinsteinkohle, die das zarteste Pulver darstellt, dieselbe absorbirende Kraft, als die ungepulverte Kohle, besitzen.

8) Nach Rouppe wird die atmosphärische Luft, die nach der Absorption der Kohle zurücke bleibt, nicht eudiometrisch verändert *), wohl aber nach Parrot und Grindel **); denn als sie eine brennende Kerze in die rückständige Luft brachten, verlöschte diese, und Phosphor leuchtete dann nur schwach.

*) Scherers Journal der Chemie 5. B. S. 303.

V.

**) Scherers Journ. der Chemie 4. B. S. 439.

V.

Da nun Rouppe die Methode der Prüfung nicht angiebt, und das Experiment von Parrot und Grindel sehr unvollständig und mithin sehr unzureichend angestellt wurde, so war es nothwendig, die Versuche der letztern nach ihrer Methode zu wiederholen; denn gesetzt, es wäre Parrots und Grindels Angabe richtig, so mußte die Holzkohle bei der Berührung mit Wasser noch mehr Sauerstoff zurückhalten, als ich oben bei der Prüfung der entbundenen Gasart angegeben habe. Glühende Kohlen wurden deshalb unter Quecksilber abgeloscht und unmittelbar unter ein mit atmosphärischer Luft, deren Sauerstoffgehalt $19\frac{1}{2}$ in 100 Theilen betrug, gefülltes und mit Quecksilber gesperrtes Glas gebracht. Die Absorption ging schnell vor sich; und als diese nach einigen Stunden aufzuhören schien, so wurden 100 Th. des rückständigen Gases mit 50 Th. Wasserstoffgas der Einwirkung des electrischen Funkens ausgesetzt. Es erfolgte keine Detonation; ich setzte deshalb noch 50 Th. atmosphärische Luft (Sauerstoffgehalt $= 19\frac{1}{2}$ in 100 Th.) hinzu; nun erfolgte Verpuffung. Der Rückstand betrug 146 Theile, und mithin waren 18 Theile Sauerstoffgas zugegen, wovon aber $9\frac{2}{3}$ der zugesetzten atmosphärischen Luft angehörten, so daß die rückständige Gasart nur $8\frac{1}{3}$ Sauerstoff in 100 Th. enthielt. Parrots und Grindels Angaben sind deshalb nach ihrer Untersuchungsmethode ganz gegründet, denn es blieb eine Gasart zurück, die so wenig Sauerstoff enthielt, daß dieser, ohne eine Vermehrung durch atmosphärische Luft, mit dem Wasserstoff keine Verbindung eingehen konnte. Ich habe vorhin angegeben, daß das Quecksilber bei diesen Versuchen die Kohle in ei-

nem äusserst fein zertheilten Zustande durchdringt, und wenn sie wieder atmosphärisches Gas anzieht, so springt das Quecksilber in kleinen Kügelchen aus seinen Höhlungen hervor. Sollte hier das Quecksilber in einem so äusserst fein zertheilten Zustande (wahrscheinlich auch durch Mitwirkung eines galvanischen Processes) nicht oxydirt und mithin die Luft an Sauerstoffgas vermindert werden können? Ich wiederholte deshalb diesen Versuch, nur mit dem Unterschiede, dass ich die mit Quecksilber durchdrungene Kohle eine längere Zeit der Einwirkung des atmosphärischen Gases aussetzte: 50 Theile der rückständigen Luft mit 28 Th. Wasserstoffgas vermengt detonirten nicht, wohl aber nach einem Zusatze von 50 Th. atmosphärischer Luft (Sauerstoffgasgehalt $19\frac{1}{2}$). Der Rückstand nach dem Verpuffen betrug 89 Th. und mithin waren im Ganzen 12 Th. Sauerstoff zugegen, wovon aber nur 2,5 dem rückständigen Gas angehörten. Wenn gleich die folgenden Versuche zeigen werden, dass die Kohle die atmosphärische Luft desoxydire, so verliess ich doch die Operationen unter Quecksilber, weil ich nicht sicher seyn konnte, ob dieses nicht zur Desoxydation des atmosphärischen Gases beitrage.

9) Einen Flintenlauf liess ich dergestalt in der Mitte biegen, dass das eine Ende, das zugeschmiedet war, in einen gut ziehenden Windofen, das andere aber über den Ofen heraus unter den pneumatischen Apparat gerichtet war; am letztern Ende liess sich eine messingene Hülse, die mit einem vollkommen luftdicht schliessenden Hahne versehen ist, luftdicht anschrauben, und am andern Ende der Hülse konnte man wieder metallene Entbindungsröhren von belie-

biger Gröfse ebenfalls luftdicht anschrauben. Diese ganze Geräthschaft hat genau 10 Kubikzoll Inhalt. Ich füllte den Lauf mit Kohlenpulver, und glühte ihn dann stark durch, um die Einwirkungen der eisernen Wände des Flintenlaufs auf die Kohle in den folgenden Versuchen zu entkräften. Ich füllte nun den wohlgereinigten Lauf von Neuem mit 240 Gr. vorher ausgeglühter, dann gepülverter und 6 Stunden hindurch an der Atmosphäre gelegenen Kohle; und nachdem ich die Hülse angeschraubt hatte, umgab ich den im Ofen stehenden Theil mit glühenden Kohlen, und unterhielt 2 Stunden lang eine Temperatur, die ziemlich vollständig an die Weißglühhitze gränzte und worin Glas sehr leicht schmolz. Nachdem sich 80 Kubikzoll Gas entbunden hatten, und die Entwicklung desselben nur noch sehr langsam von sich ging, wurde der Hahn geschlossen und das Feuer gedämpft. Da C. L. Berthollet *) die durch das Ausglühen der Kohlen erhaltenen Gasarten hinlänglich untersucht und gezeigt hat, dafs dieselben im kohlensauren Gas, Kohlenwasserstoffgas, Kohlenstoffoxydgas, Stickgas u. s. w. bestehen, so hielt ich die Untersuchung derselben nicht für nothwendig. Einen noch gröfsern Hitzgrad wollte ich auch nicht geben, da sich bekanntlich nach Berthollet die Kohle in der gröfsten Hitze nicht ganz vom Stickstoffe und Wasserstoffe befreien läfst. Ich bezweckte auch in diesem Versuche keinen gröfsern Hitzegrad als den, worin die Kohle selbst glüht. Nach dem vollständigen Erkalten des Apparats, das noch durch Eintauchen

*) *Gilberts Annal. der Phys.* 4. Bd. Neue Folge 390 — 416.

den desselben in Wasser beschleunigt wurde, brachte ich die Entbindungsröhre unter ein graduirtes, 17 Kubikz. atmosphärisches Gas haltendes, mit Wasser gesperrtes Glas. Nach Oeffnung des Hahns stürzten sogleich 5,5 Kubikzoll Gas in den Flintenlauf, dann erfolgte die Absorption allmählig und ging nach einigen Stunden äußerst langsam vor sich; sie dauerte 2 Tage fort. Die rückständige Luft betrug 4,5 Kubikzoll. Nimmt man die sogleich absorbirten 5,5 Kubikzoll für die bloße Ausfüllung des durch das Ausglühen entstandenen relativ luftleeren Raumes des Flintenlaufs, so haben 240 Gran Fichtenkohle 7 Kubikzoll atmosphärische Luft absorbirt. —

Die Temperatur war während der Absorption ziemlich niedrig, sie schwankte zwischen 8° u. 9° R. Bei derselben Temperatur wurden 50 Th. der in dem gläsernen Gefäße rückständigen Luft mit 25 Th. Wasserstoffgas entzündet; der Rückstand betrug 46 Th., und mithin der Sauerstoffgehalt in 100 Th. 19 $\frac{1}{3}$. Die vor diesem Versuche geprüfte atmosphärische Luft zeigte denselben Sauerstoffgehalt. In einem andern Versuche, wobei der Flintenlauf sehr lange in der Glühehitze erhalten wurde, stürzten sogleich 10 Kubikzoll atmosphärische Luft in denselben, also soviel als der ganze Apparat an Inhalt hatte. Man muß deshalb annehmen, daß die auf ein Mal hineingestürzte Luft nicht-blos zur Erfüllung des relativ luftleeren Raums verwendet wurde, sondern auch ein Theil davon sogleich mit der Kohle in Verbindung trat. Ich habe angegeben, daß die im gläsernen Gefäße rückständige Luft im vorigen Versuche nicht eudiometrisch verändert wurde, was indeß der Fall bei Wiederholung dieses Versuches war, denn ich

land in 100 Th. des rückständigen Gas nur 10 Theile Sauerstoff. Dieß gab mir die Veranlassung zu glauben, daß die aufein Mal in den Flintenlauf hineinsturzende Luft von der Kohle nur eudiometrisch verändert werde, hingegen die im glasernen Gefäße rückständige Luft diese Veränderung nicht immer erleide, weil die Kohle, zu weit von ihr entfernt, durch die enge Entzündungsröhre nicht leicht auf sie wirken könne, und vom Glase aus durch die Röhre nur immer unveränderte atmosphärische Luft nachrücke. Als ich deshalb den obern Theil des Flintenlaufes, wo sich keine Kohle befand mit der Flamme eines Lichtes gelinde erwärmte, und dadurch einen Theil des in dem Flintenlauf enthaltenen Gases heraustrieb, und dieses dann prüfte, so fand ich in 100 Theilen nur 7 Theile Sauerstoffgas. Häufige Wiederholungen dieses Versuches gaben dasselbe Resultat. Hieraus würde nun hervorgehen, daß die Kohle nicht das atmosphärische Verhältniß von Sauerstoff und Stickstoff anziehe, sondern ein Verhältniß, in dem sich mehr Sauerstoff als in dem atmosphärischen Gas befindet.

Roupe's Versuch (Scherers Journ. d. Ch. 3. Bd. S. 303) kann keine Einwendung dagegen abgeben.

Dieser Naturforscher brachte 16 bis 17 Kubikzoll glühende Kohlen in eine kupferne Büchse, deren Inhalt 25 Kubikzolle betrug, und von der aus ebenfalls eine mit einem Hahn versehene Röhre in ein mit atmosphärischem Gas gefülltes Glas ging. Nach der ersten Absorption schloß Roupe den Hahn sogleich wieder, und untersuchte die im Glase rückständige Luft; diese war auf gleiche Weise wie in meinen Versuchen atmosphärisches Gas. Ganz anders würde

nich aber die in der kupfernen Büchse befindliche Gasart verhalten haben, denn da nur 16 bis 17 Kubikz. Kohlen darin enthalten waren, so konnten wenigstens noch 8 bis 10 Kubikzoll zum Theil desoxydirte atmosphärische Luft darin befindlich seyn; und dann hat Rouppe die rückständige Luft nicht nach *vollendeter* Absorption untersucht. Man könnte aber gegen meinen Versuch einwenden, daß mit die Wände des eisernen Flintenlaufs desoxydirend auf das atmosphärische Gas wirkten, und daß deshalb noch eine Unbestimmtheit in diesem Experiment zurückbleibe. Dieser Gegenstand läßt sich jedoch nicht eher aus einem richtigen Gesichtspunkt beurtheilen, bevor wir das Verhalten der luftvollen Kohlen zum Wasser genauer kennen; ich werde deshalb auf denselben wieder zurückkommen, wenn ich zuvor dieses Verhalten gehörig werde angegeben haben.

10) Die mit aller Sorgfalt aus dem Flintenlauf herausgenommene Kohle hatte nur noch 210 Gran am Gewicht, so daß demnach 50 Gran durch das Ausglühen verloren gingen, das mit eingerechnet, was im Flintenlauf hangen blieb, und das gewiß auf ein Drittheil der 50 Gran zu schätzen ist. Es ist mit großen Schwierigkeiten verknüpft, genau zu bestimmen, wie viel Gas die Kohle aus der Atmosphäre anziehe. Wäre z. B. der obige Rückstand von 210 Gr. Kohle der wahre Rückstand, der 7 Kubikzoll Gas angezogen hat, so ließe sich wohl berechnen, wie viel Gas die Kohle überhaupt aus der Atmosphäre anziehe, wenn man das Gewicht der 7 Kubikzoll Gas von dem Gewicht der 210 Gran abzöge; allein die Kohle zieht auch sehr begierig

das Wasser an *) denn als sie in einem Absorptions-Versuche nur 2 Tage im Flintenlaufe befindlich war, und dann wieder geglühet wurde, so entband sich beinahe dieselbe Quantität Gas (30 Kubikzolle) als beim ersten Ausglühen, und eine solche Menge von Gas kann nicht von 7 Kubikzoll atmosphärischer Luft herrühren, wenn nicht zugleich eine Wasserzersetzung stattfand.

Die im Flintenlaufe befindliche luftvolle Kohle gab wie im Versuch 1 ein ähnliches an Sauerstoffgas armes Stickgas von sich.

11) In den Flintenlauf brachte ich auf gleiche Weise 90 Gran Weinsteinkohle, die alle oben angegebenen Erfordernisse der Reinheit an sich trug, und glühte sie ebenfalls 2 Stunden lang, während welcher Zeit sich 32 Kubikzolle Gasarten entbanden. Als ich den Hahn öffnete, so stürzten sogleich 7 Kubikzoll atmosphärisches Gas hinein; dann wurden noch $4\frac{1}{4}$ Kubikzoll absorbirt. Das rückständige atmosphärische Gas in dem vorgelegten gläsernen Ge-

*) Der Graf Morozzo glaubt (Gehlens Journ. d. Ch. 3. Bd.) daß die Kohle, weil sie auf Porzellan oder einer polirten Glasplatte dem Thau ausgesetzt, gleich den Metallen nicht naß, wie das Glas und Porzellan wird; das Vermögen nicht besitze, Feuchtigkeit anzuziehen. Gerade das Gegentheil folgt aus dieser Erscheinung; denn die große Verwandtschaft der Kohle zum Wasser bewirkt, daß letzteres so innig von der Kohle aufgenommen wird, daß es der Anschauung gänzlich entgeht. Auch Allen und Pepys mußten bei ihrer Untersuchung über die Natur der Kohlen und des Demants (Gehlens J. d. Ch. u. Ph. 7 Bd. S. 670.) die Erfahrung machen, daß die Kohle als hygrometrische Substanz wirke.

fäſſe war ganz unverändert. Die beträchtliche Gasentbindung von 32 Kubikzoll aus 90 Gran Weinstinkohle durch das Glühen, beweiset von Neuem, wie hygrometrisch die Kohle wirke, denn wovon sollte die groſſe Menge der Gasarten herrühren, als von der theilweisen Zerlegung des Wassers? das rückständige, in dem vorgelegten Glase befindliche, atmosphärische Gas befand sich hier, was ich so eben angegeben habe, wie im Versuch 9 mit der Holzkohle, ebenfalls unverändert. Ich trieb deshalb durch Erwärmung einen Theil des im Flintenlauf enthaltenen Gases, wie im Versuch 11, heraus; dieses Gas enthielt aber nur $16\frac{2}{3}$ Sauerstoffgas in 100 Th., und in einem andern Versuche war das atmosphärische Gas noch mehr desoxydirt, indem sich dasselbe mit Wasserstoffgas gar nicht entzündete. Ein abermaliger Beweis, wie vorsichtig man im Experimenten seyn muß. Hätte ich mich mit der Untersuchung des in dem gläsernen Gefäſſe befindlichen Gases (wie in dem Experiment von Rouppe) begnügen wollen, so würde ich natürlich zu der Folgerung verleitet worden seyn, daß die Kohle das atmosphärische Gas nicht desoxydire. Ich brachte nun diese Kohle in den Entbindungsapparat; es gingen aber nur $\frac{3}{4}$ Kubikzoll Gas über, das blos $16\frac{2}{3}$ Sauerstoffgas in 100 Th. enthielt. Das in dem Apparat rückständige Gas betrug 25,5 Kubikzoll, und enthielt 14 Th. Sauerstoffgas. Die Weinstinkohle würde wohl eben so viel Gas mit Wasser ausgeben als die Holzkohle, wenn dieser Körper nicht äusserst schwer mit dem Wasser zu vermengen wäre, denn sie schwimmt immer im Wasser oben auf gleich dem Ruſſe, welches von ihrer äusserst feinen

Zertheilung und von ihrer grossen specifischen Leichtigkeit herrührt: denn sie nimmt einen 3mal grosseren Raum als die Holzkohle ein. Da diese Kohle nur $\frac{1}{4}$ Kubikz. Gas mit dem Wasser entband, und das im Apparat befindliche atmosphärische Gas nur 14 statt 19 $\frac{1}{2}$ Sauerstoffgas enthielt, so mußten die entbundenen $\frac{1}{4}$ Kubikz. Gas allerwenigstens in reinem Stickgas bestehen, und die Kohle noch überdies auf die im Apparat befindliche Luft desoxydirend gewirkt haben. Der folgende Versuch, und der Umstand, daß die feuchte Kohle Sauerstoff anzieht, werden auch diese Erscheinung gehörig ins Licht setzen.

12) Wie unterscheidet sich nun aber die gewöhnliche Holzkohle, wie sie von den Kohlenmeilern kommt, die in Berührung mit Wasser kein Gas von sich giebt, obwohl sie doch auch einmal in glühenden Zustand bei ihrer Entstehung versetzt war, mithin ebenfalls Gas aus der Atmosphäre bei ihrem Erkalten einsaugen konnte, von der ausgegluhten luftvollen Kohle? Es ergiebt sich die Antwort sehr leicht aus der Eigenschaft der Kohle, im Wasser den grössten Theil des aus der Atmosphäre angezogenen Gases wieder fahren zu lassen, und aus ihrem Vermögen die hygrometrische Feuchtigkeit der Atmosphäre begierig anzuziehen. Durch dieses Anziehen des Wassers aus der Atmosphäre wird daher die Kohle die anfänglich angezogene Gasart, gleich wie im Wasser, zum Theil wieder fahren lassen, so daß sie dann natürlich in Berührung mit dem tropfbar flüssigen Wasser nichts mehr von dieser Gasart abgeben kann. Bekanntlich wird die noch glühende Kohle in den Kohlenmeilern mässig mit Wasser begossen, um sie schneller abzukühlen und vor dem

Verbrennen zu bewahren. Eine solche Kohle ist nach Brugnatelli eine hydrogenirte, die sich, wie ich mich überzeugt habe, sehr bald mit dem Sauerstoffe der Atmosphäre sättiget; und dadurch, indem sie durch die Wasserbildung dehydrogenirt und mithin zu einer feuchten Kohle an atmosphärischer Luft wird, das Vermögen erlangt, *auch noch mehr Sauerstoff, als zur Wasserbildung erfordert wird, in diesem befeuchteten Zustande aus der Atmosphäre anzuziehen.* *) Eine solche mit Wasser abgelöschte

*) Die Eigenschaft der hydrogenirten Kohle das atmosphärische Gas zu desoxydiren, giebt ein köstliches Mittel ab, sich ein vorzüglich reines Stickgas zu bereiten, wie ich die Erfahrung gemacht habe. Man bringe glühende Kohlen so lange unter Wasser, bis sie recht durchnässt sind, fülle mit denselben ein etwas hohes irdenes Gefäß an, stürze über dieses ein Glas und und sperre dieses mit Wasser, so wird in wenigen Tagen die in dem Glas enthaltene Luft vollkommen desoxydirt seyn, und in reinem Stickgas bestehen. Die Beendigung des Prozesses erkennt man leicht, wenn das Sperrwasser nicht mehr steigt, weshalb auch das Kohlengefäß etwas hoch seyn muß, damit das Wasser nicht hineinlaufen und die Kohle verhindert könne, auf das atmosphärische Gas zu wirken. Da die Kohle zugleich auch eine sehr große Verwandtschaft zur Kohlensäure hat, so wird sie auch zugleich diese mit anziehen, und höchstens kann das rückständige Stickgas nur mit der unbedeutenden Quantität Wasserstoffgas, die von Humboldt in dem atmosphärischen Gas gefunden hat, gemengt seyn. Wurde dieses Stickgas mit einer schicklichen Quantität atmosphärischem Gas, dessen Sauerstoffgehalt vorher geprüft war, vermennt und dann mit Wasserstoffgas entzündet, so zeigte die Luft nie einen größern Sauerstoffgehalt als den des zugesetzten atmosphärischen Gases. V.

Kohle kann natürlich in Berührung mit Wasser kein Gas mehr abgeben; demohngeachtet bleibt das oben Gesagte richtig. Ich nahm eine halbe Unze fein gepulverte mit atmosphärischem Gas geschwängerte Kohle, brachte sie in ein Säckchen von Leinwand, und hing dieses in einem Gefäß, dessen kubischer Inhalt bekannt war, auf; die darin befindliche Luft wurde durch Aussaugen mittelst einer Glasröhre, so weit hinweggenommen, bis das Wasser zu einem halben Zoll Entfernung von dem Säckchen stieg; jedoch trug ich Sorge, daß kein tropfbar flüssiges Wasser das Säckchen berührte. Schon nach einigen Stunden fing das Wasser an zu sinken, zum Beweise, daß die Luftmasse vermehrt wurde. Diese Gasvermehrung war noch nach 8 Tagen bemerkbar, so daß sich während dieser Zeit schon einige Kubikzolle entbunden hatten. Dieses Gas im Eudiometer geprüft, verhielt sich wie reines Stickgas; denn 50 Th. desselben mit 25 Th. Wasserstoffgas ließen sich nicht entzünden, nach einem Zusatze von 50 Th. atmosphärischen Gases erfolgte aber Detonation; es blieben 94 Th. Rückstand, und mithin waren in 100 Th. dieser Gasart nur $1\frac{1}{2}$ Sauerstoffgas zugegen (das zugesetzte atmosphärische Gas enthielt $19\frac{1}{3}$ Sauerstoff), die aber nicht dem Gas angehörten, das sich aus der Kohle entband, sondern dem im Gefäß befindlichen atmosphärischen Gase, so daß man annehmen kann, *die luftvolle Kohle entbinde durch ein langsames Anziehen des Wassers bloßes Stickgas und behalte alles Sauerstoffgas zurück.* Eine ähnliche Wirkung fand bei der Weinstinkohle im 11. Versuch Statt. Da diese leichte Kohle nicht im Wasser untersank, so zog sie natürlich nur allmählig Was-

an, und mußte deshalb bloßes Stickgas von sich geben.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die luftvolle Kohle, auch wenn sie schon mit Wasser in Berührung war, ausser dem Sauerstoffe auch noch einen Theil Stickstoff zurückhalte. Man könnte deshalb annehmen, daß (wenigstens in diesem 12. Versuche) der Stickstoff und der Sauerstoff in einem solchen Verhältnisse in der Kohle zurückbleiben, daß beide Salpetersäure, oder irgend eine geringere Oxydationsstufe des Stickstoffs, hervorbringen; allein von ersterer konnte durch kein Reagens etwas entdeckt werden, und als ich die in diesem Versuche gebrauchte Kohle der Kochhitze des Wassers aussetzte, entband sich nur das atmosphärische Gas des Gefäßes und noch etwas wenig Stickgas.

Da die Feuchtigkeit der Atmosphäre und das tropfbar flüssige Wasser die Kohle nöthigen, einen Theil ihres aus der Atmosphäre angezogenen Gases wieder fahren zu lassen, so würde folgen, daß man die Kohle bloß trocknen dürfe, um sie wieder fähig zu machen, Gasarten anzuziehen, und dieses ist auch wirklich der Fall; nur wird nach dem verschiedenen Trockenheitszustande auch das Vermögen der Kohle größer oder geringer seyn, und im ausgeglüheten Zustande wird sie das Maximum ihres Vermögens, Gasarten anzuziehen, erlangen. Hieraus geht nun schon hervor, wie schwierig es ist, die absolute Quantität des Gases im Allgemeinen zu bestimmen, das die Kohle fähig ist anzuziehen, und wiederum die Quantität des Gases zu erforschen, das die Kohle mit Wasser von sich giebt, indem hiebei sehr viel auf die Temperatur und auf den hygrometrischen

Zustand des Gases und der Kohle ankommt; vielleicht wird diese von einem ganz trockenen Gase die grösste Menge aufnehmen, wenn auch sie auf das vollkommenste ausgeglühet ist.

13. Es war noch zu untersuchen übrig, ob sich aus der Kohle der, bei Berührung mit kaltem Wasser, zurückgelaubene Sauer- und Stickstoff nicht durch Kochen im Wasser ganz hinwegbringen lässt. Zu diesem Zwecke wurden 2 Unzen luftvolle Kohlen in einen Sack von Leinwand gebracht, und dieser so lang unter Wasser erhalten, bis sich kein Gas (das 19 Kubikzoll betrug, und ebenfalls viel weniger Sauerstoff als das atmosphärische Gas enthielt) mehr entwickelte. Nun brachte ich diesen Kohlensack unter eine, völlig mit Wasser gefüllte Glasglocke, umgab diese in einem Kessel ganz mit Wasser, und kochte sie dann stark aus, und zwar so lange, bis nach jedesmaliger Abkühlung (zur Condensirung des Wasserdampfes) keine Gasvermehrung mehr wahrnehmbar war. Nachdem die aus dem Wasser entbundene Kohlensäure hinweggeschafft und alles bis zu 9° R. abgekühlt worden war, blieben noch 4,5 Kubikzoll Gas übrig; 50 Th. hievon, mit 25 Th. Wasserstoffgas gemengt, gaben keine Verpuffung, ein Zusatz von 50 Th. atmosphärischen Gases (Sauerstoffgehalt $19\frac{1}{2}$) liess 89 Th. Rückstand; und mithin waren $2\frac{1}{2}$ Sauerstoffgas in 100 Th. zugegen. Das Resultat dieses Versuchs beweist, dass die luftvolle Kohle mit Wasser gekocht, zwar etwas mehr Gas als im kalten Wasser, aber bei weitem nicht alles absorbirte Gas von sich gebe.

14) Nach Rouppe lässt die Holzkohle, das nach dem Abkühlen und Erlöschen absorbirte atmosphä-

rische Gas schon bei einer Temperatur wieder fahren, die noch nicht an die Siedhitze des Wassers gränzt. Dieser Versuch, bei dem noch überdies auf gar keine Quantität Rücksicht genommen wurde, war nochmals zu wiederholen und zu prüfen. Ich füllte deshalb ein Glas, das in eine S förmig gebogene Röhre ausging ganz mit einer Unze luftvollen Kohlenpulvers an. Die Entbindungsröhre hatte nur 0,5 Kubikzoll Inhalt, so daß in diesem Versuche nur wenig atmosphärisches Gas ins Spiel trat. Das Glas wurde bis zum Anfang der Röhre, so weit nämlich das Kohlenpulver reichte, ins Wasser gebracht, und dieses eine Zeit lang im Kochen erhalten; es entbanden sich nur 10 Kubikzoll Gas, wovon 50 Th. mit 25 Th. Wasserstoffgas entzündet 46 Th. Rückstand und mithin $19\frac{1}{3}$ Sauerstoffgas in 100 Th. gaben. Es entwickelte sich also bloßes atmosphärisches Gas aus der Kohle. Da aber auch in meinen Absorptions-Versuchen eine Unze Kohle weit mehr als 10 Kubikzoll Gas aus der Atmosphäre verschluckt, so giebt zwar die Kohle bei der Kochhitze des Wassers, (ohne aber mit diesem in Berührung zu seyn) das richtige atmosphärische Verhältniß von Sauer- und Stickstoff, aber nicht das ganze Quantum des eingesogenen Gases wieder von sich.

15) Das Verhalten der luftvollen Kohle zum Wasser verdient noch eine nähere Beleuchtung. Woher kommt es, daß diese Kohle in Berührung mit jener Flüssigkeit den Stickstoff mit weniger Sauerstoff als im atmosphärischen Verhältnisse, und durch Kochen im Wasser (ohne mit diesem in Berührung zu seyn) das richtige atmosphärische Verhältniß von Sauer- und Stickstoff wieder hergiebt? Auf den grö-

fern Hitzegrad in der letztern Operation kann es wohl nicht allein ankommen (insofern nämlich die Kohle nicht in unmittelbarer Berührung mit dem Wasser erhitzt wird, kann sie eine höhere Temperatur, als das Wasser, wegen seines Verdampfens, annehmen) denn die Kohle, die im Wasser den größten Theil ihres Stickstoffes mit etwas Sauerstoff verloren hat, giebt letzteres, wenn sie ausser unmittelbarer Berührung mit dem Wasser in der Kochhitze desselben erhitzt wird, nicht wieder von sich. Diese Erscheinungen müssen wohl aus der Verwandtschaft des Wassers zum Sauerstoffe und der Kohle, und wiederum aus der Affinität des Stickstoffes zum Sauerstoffe erklärt werden. Wasser, Sauerstoff, und Kohle haben eine nähere Affinität zu einander, als Stickstoff, Sauerstoff und Kohle; kommt die Kohle in das Wasser, so wird sich daher der Stickstoff größten Theils mit etwas Sauerstoff entbinden, und die jetzt mit vielem Sauerstoff und wenig Stickstoff verbundene Kohle wird dann bei der Siedhitze des Wassers darum den Sauerstoff nicht fahren lassen, weil der noch in ihr vorhandene wenige Stickstoff nicht hinreicht, mit dem Sauerstoffe atmosphärisches Gas zu bilden, um sich als solches entbinden zu können *). Dafs aber die Affinität des Sauerstoffes

*) Dafs das atmosphärische Gas kein Gemenge, sondern eine chemische Verbindung von Stickstoff und Sauerstoff sey, wird immer wahrscheinlicher; es geht dieses vorzüglich daraus hervor, dafs dieses Gas ein constantes Verhältnifs behauptet, so dafs, wenn der eine Theil durch irgend einen Proceß überwiegend werden sollte, der andere sogleich wieder durch die Anziehung des überwiegenden Theils er-

zum Wasser und zur Kohle gröfser ist, als zum Stickstoffe, geht daraus hervor, *dafs Kohle, aus der das, aus der Atmosphäre angezogene, Gas durch kaltes Wasser noch nicht ausgetrieben war, durch eine schickliche Vorrichtung sogleich in siedendes Wasser gebracht, ebenfalls nur Stickstoff mit wenig Sauerstoff aber nicht das atmosphärische Verhältnifs von sich gab.*

16) Ich prüfte endlich noch das Verhalten der ganz luftleeren aber *befeuchteten* Kohle mit Stickgas und atmosphärischer Luft; ich füllte deshalb eine eiserne Röhre mit Kohlepulver, brachte eine Hülse mit einem Hahn an, und legte die Röhre in das Glühfeuer. Als sich wenig Gasarten mehr entbanden, verschlofs ich den Hahn, und liefs die Röhre völlig erkalten. Der Hahn wurde nun unter Wasser geöffnet, welches mit grofser Heftigkeit in die Röhre hineinstürzte, die Kohle ganz durchdrang und sie somit hinderte, Gas anzuziehen. Ich brachte dann die Kohle auf ein Filter, und einen Theil derselben unter ein Glas, das mit Stickgas gefüllt war; ich konnte aber nach mehreren Tagen keine Absorption wahrnehmen, so dafs man annehmen mufs, *die feuchte reine Kohle habe keine Verwandtschaft zum Stickgas.* Dafs aber die *trockene* luftleere Kohle eine Affinität zum Stickgas besitze ist schon bekannt. Hält die Kohle, die im luftvollen Zustande im Was-

setzt wird. Durch welche Procèsse aber der gewöhnlich verminderte Theil (der Sauerstoff) wieder ersetzt werde, haben wir freilich noch nicht hinlänglich auffinden können; dafs aber ein solcher Wiederersatz stattfinde, ist Thatsache.

er Stickstoff verloren hat, noch einen Theil dieses letzteren zurück, so mag dieses zum Theil durch den in dieser Kohle enthaltenen Sauerstoff bewirkt werden. Den andern Theil der luftleeren feuchten Kohle brachte ich unter ein mit atmosphärischem Gas gefülltes Glas; hier fand bald Gasverminderung Statt, und *die Kohle zog so viel Sauerstoff an*, daß das rückständige Gas nur noch *einen* Theil desselben in 100 Theilen enthielt, und mithin beinahe reines Stickgas war. Diese Thatsachen stimmen nun recht gut mit dem Verhalten der luftvollen Kohle im Wasser überein.

Ich kehre nun nochmals zur Frage zurück: zieht die ausgeglühete Kohle aus der Atmosphäre das atmosphärische Verhältniß von Stickstoff und Sauerstoff, oder ein Verhältniß an, in dem der Sauerstoffgehalt mehr beträgt. Bei den Versuchen, die ich mit dem Flintenlauf angestellt habe, konnte man einwenden, daß das Eisen, auf das atmosphärische Gas desoxydirend gewirkt habe. Ich zerstampfte deshalb eine Quantität glühender Kohlen gröblich, und nachdem ich mich überzeugt, daß sie völlig verloschen aber noch ziemlich warm waren, brachte ich sie in ein Porzellangefäß unter eine mit Wasser gesperrte Glasglocke. Nach dem völligen Erkalten der Kohle ging die Absorption ziemlich schnell vor sich; ehe diese noch ganz geendigt war, prüfte ich eine Portion des rückständigen Gases; es hatte nur 14 Theil Sauerstoff in 100 Th. Dieselbe Kohle wurde von Neuem in einem Sandbade einer Temperatur ausgesetzt, die sie keineswegs zum Glühen bringen konnte, und dann ebenfalls unter die Glocke gebracht; auch hier war das rückständige Gas viel ärmer an Sauerstoff als

das atmosphärische Gas. Setzte ich hingegen die Kohle, wie im Versuch 14, einer Temperatur aus, die nur an die Siedhitze des Wassers gränzte, so zog sie *blos unverändertes atmosphärisches Gas an*, und das rückständige Gas war nicht oxymetrisch verändert.

Ich stampfte ferner einen eisernen Pistolenlauf mit frisch ausgeglühtem Kohlenpulver ganz voll, um alles atmosphärische Gas aus dem Lauf zu entfernen, glühete ihn nochmals gut durch und verschloß die Mündung während dem Glühen luftdicht. Nachdem alles vollständig erkaltet war, wurde der Lauf unter einer mit atmosphärischen Gas gefüllte Glocke geöffnet, sogleich stürzte eine beträchtliche Quantität Gas in den Lauf; ich ließ die Absorption kaum eine Viertelstunde vor sich gehen, unterbrach sie dann, und prüfte das rückständige Gas; es enthielt nur $16\frac{2}{3}$ statt $19\frac{1}{3}$ Sauerstoff. Ließ ich die in diesem Laufe befindliche Kohle einen Tag hindurch mit der unter der Glocke befindlichen Luft in Berührung, so blieb beinahe reines Stickgas zurück, weil die Menge der Kohle zu groß gegen die in der Glocke befindliche Luft war.

Aus diesem und den vorhergehenden in dieser Abhandlung vorkommenden Versuchen läßt sich nun das Verhalten der Kohle zum atmosphärischen Gas recht gut erklären. Wird die luftvolle Kohle einer Temperatur ausgesetzt, die nur an die Siedhitze des Wassers gränzt, so wird sie wie im Versuch 14 nur atmosphärisches Gas von sich geben, und eine Portion Sauerstoff mit etwas Stickstoff zurückhalten; beim Erkalten wird diese Kohle daher auch unverändertes, atmosphärisches Gas wieder anziehen. Wird hingegen die Kohle stark erhitzt, so wird sie nicht

nur atmosphärisches Gas, sondern auch einen großen Theil ihres übrigen Sauerstoffes, je nachdem der Grad der Erhitzung beschaffen ist, es sey nun, als kohlen-saures Gas oder in Verbindung mit dem Stickstoff, von sich geben. Kommt nun eine solche des Sauerstoffes stark beraubte Kohle an die Atmosphäre, so wird sie allerdings im ersten Moment atmosphärisches Gas anziehen und zwar darum, weil die Kohle sowohl Anziehung zum Stickstoffe als zum Sauerstoffe hat, und sich ihr im ersten Moment nicht mehr Sauerstoff darbietet, als das eben angezogene Quantum atmosphärische Gas enthielt; bleibt hingegen die Kohle noch länger mit dem atmosphärischen Gas in Berührung, so kann sie wieder einen Theil Stickstoff fahren lassen und dagegen Sauerstoff anziehen, und zwar darum, weil, wie Rouppe, Parrot und Grindel *), dargethan haben, die Kohle mehr Affinität zum Sauerstoffe als zum Stickstoffe hat; deshalb wird dann das rückständige Gas mehr oder weniger desoxydirt erscheinen oder vollkommen desoxydirt werden können, wenn das Gasquantum zu geringe gegen das Kohlenquantum ist. Endlich wird auch noch der hygrometrische Zustand des Gases wirken, er wird die Kohle bestimmen noch mehr Sauerstoff anzuziehen und dagegen Stickstoff fahren zu lassen, wie die Versuche 12 und 16 ergeben.

Es läßt sich deshalb im Allgemeinen kein Maafstab aufstellen, wie viel die Kohle an Sauer- und Stickstoff anziehe, indem dieses Anziehen für jede Kohle nach dem Grade des Ausglühens, nach dem

*) Scherers Journ. d. Ch. 7. Bd. S. 4.

hygrometrischen Zustände der Atmosphäre u. s. w. verschieden seyn kann.

Die bis jetzt angeführten Versuche sind sehr häufig wiederholt und in ihren Resultaten immer übereinstimmend gefunden worden.

So weit über das Verhalten der Kohle zum atmosphärischen Gas und zum Wasser. — Wir wollen nun die früheren Beobachtungen der Naturforscher mit den oben angeführten Thatsachen vergleichen. Wir werden finden, daß sich manches gut erklären lassen wird, was vorhin nicht ganz eingesehen werden konnte. So bemerkten Parrot und Grindel *) beim Eintauchen der luftvollen Kohle ins Wasser ein schwaches Brausen, ohne aber den Grund, der nun durch obige Thatsache aufgedeckt ist, einzusehen.

Der Graf Morozzo **) machte die Beobachtung, daß Wasser mit Kohle vermenzt, dem Sonnenlicht ausgesetzt, ein Drittheil mehr Sauerstoffgas und von größerer Reinheit entwickle, als das Wasser für sich ausgiebt; er beweiset in einer Abhandlung ***) daß ein Theil dieses Gases durch die Kohle hervorgebracht wird, die der im Wasser enthaltenen Luft Wärmematerie mittheilt. Er brachte nämlich 3 Unzen wohlgepulverte Kohle von Haselnußstauden in ein mit Wasser gefülltes umgestürztes Glas, und setzte sie 2 Sommermonate hindurch der Einwirkung des Sonnenlichtes aus. Die grüne Substanz die sich

*) Schorers Journ. d. Ch. 4. Bd. S. 445.

V.

**) Gehlens Journ. d. Ch. 3. Bd. S. 684. Anmerk.

V.

***) Gehlens Journ. d. Ch. u. Ph. 2. Bd. S. 159.

V.

in diesem Versuche auf dem Boden des Gefäßes erzeugte, war nur in den ersten Tagen zu sehen, nach dem Niedersinken der Kohle aber nicht weiter; nach Verlauf der beiden Monate aber, bei Ausgießung des Gases, fand er in dem Gefäße wirklich ein grünliches, mit der Kohle gemengtes, Magma.

Brugnatelli durch die Erfahrung belehrt *) daß zwischen der Kohle und dem Wasserstoffe eine schwächere Verwandtschaft, als zwischen der Kohle und dem Thermoxygen stattfindet, findet sich veranlaßt Morozzos Behauptung, daß die Kohle unter Mitwirkung des Lichtes das Wasser zersetze, zu widersprechen. Er bemerkte zwar auch, daß gestoßene Kohlen unter einer Glasglocke mit gemeinem Wasser dem Sonnenlicht ausgesetzt, eine merkliche Menge Luft von etwas größerer Güte, als die atmosphärische, entwickle; aber er bemerkte auch, daß die Gasentwicklung, wenn das Wasser nicht erneuert wurde, in wenigen Tagen aufhöre, und daß die Kohle während des Verlaufs des Versuchs sich in keiner Art ändere; er nimmt deshalb an, daß es die in der Kohle selbst, und vorzüglich im Wasser befindliche Luft sey, die in der Güte die atmosphärische Luft übertrifft, und welche durch die vereinigte Wirkung der Wärme und des Sonnenlichtes gasförmig ausgetrieben wird. Als er daher glühende Kohlen in destillirten, ebenfalls siedenden Wasser, abgelöscht hatte, so daß alle sowohl in den Zwischenräumen der Kohle, als in dem Wasser befindliche Luft ausgetrieben wurde, und nun in der angeführten Art, Wochen lang dem Sonnenlicht aussetzte, entwickelte sich keine einzige

*) Gehler's Journ. d. Ch. u. Ph. 7. B. S. 562.

wahrnehmbare Blase von Luft. Wir wollen nun die Beobachtungen dieser Naturforscher mit den von mir aufgefundenen verschiedenen Zuständen der Kohle vergleichen. Sowohl Morozzo als auch Brugnatelli scheinen unausgeglühte Kohlen zu ihren Versuchen verwendet zu haben; diese mußten nach meinen Erfahrungen Sauerstoff mit wenig Stickstoff verbunden, enthalten, nach den Versuchen 12 und 16. Gesetzt aber auch die Kohlen waren frisch ausgeglüht und mithin luftvoll, so mußten sie doch, nach ihrer Art zu experimentiren, während dem sie unter die Gläser gebracht wurden, Stickstoff mit wenig Sauerstoff von sich geben, und mithin wiederum Sauerstoff mit wenig Stickstoff zu enthalten. So wie nun das Licht aus sehr vielen Körpern den Sauerstoff entbindet, so wird es auch aus der Kohle den in ihr enthaltenen Sauerstoff mit dem ebenfalls mit ihr vereinigten Stickstoff gasförmig zum Theil entbinden, und natürlich eine Gasart erzeugen, die viel reicher an Sauerstoffgas sein muß, als die atmosphärische Luft. Ich konnte zwar wegen der ungünstigen Jahreszeit (im Winter) der beiden Naturforscher Versuche nicht wiederholen; allein ich zweifle nicht an der Richtigkeit dieser Versuche, und dann bleibt doch jene Erklärungsart die beste. Dafs nach Brugnatelli die im Wasser abgelöschte Kohle im Sonnenlichte kein Gas ausgab, spricht gerade für meine Behauptung; denn diese Kohle mußte hydrogenirt seyn und konnte mithin im Sonnenlichte kein Sauerstoffgas abgeben. Dafs Morozzo mehr Gas und dieses wiederum von größerem Sauerstoffgehalt als Brugnatelli aus der Kohle im Wasser, durch Einwirkung des Lichtes, erhielt, rührt daher, dafs Morozzo das Wasser immer

erneuerte, und daß sich während seines langwierigen Versuchs Priestleys grüne Materie bildete, die ebenfalls einen Theil Sauerstoffgas ausgeben konnte, während Brugnatelli bloß das aus der Kohle entbundene Gas auffing, und daher auch der Versuch in einigen Tagen beendet seyn mußte. Ausser Priestley scheint niemand die Bemerkung gemacht zu haben, daß die luftvolle Kohle mit Wasser ein an Sauerstoff armes Stickgas von sich gebe. Dieser große Naturforscher war aber der Meinung, daß die Kohle nur den Sauerstoff anziehe, und diesen im Wasser als reines Stickgas wieder von sich gebe *). Wäre dieser große Mann nicht ein so hartnäckiger Anhänger des Phlogistons gewesen, so würde er nicht auf die Annahme einer Phlogistisirung des Sauerstoffes durch die Kohle verfallen seyn. Diesem Umstand kann man es zuschreiben, daß die Physiker, ausser etwa Parrot und Grindel, späterhin der Priestleyschen Beobachtung keine Aufmerksamkeit schenkten und so geschah es denn, daß man bis jetzt das Verhalten der luftvollen Kohle zum Wasser wenig oder gar nicht kannte, wie z. B. aus den Versuchen eines Morozzo hervorgeht. Wahrscheinlich kommt in folgender Schrift: „The doctrine of phlogiston established and that of the composition of water refuted. By Joseph Priestley, 1800“ mehr über diesen Gegenstand vor **); es war mir aber nicht möglich in den Besitz dieser Schrift zu gelangen, um sie zu meinen Untersuchungen benutzen zu können.

*) Scherers Journ. d. Ch. 7. Bd. S. 7. V.

**) Scherers Journ. d. Ch. 5. Bd. S. 108. englische Litterat. 3. V.

Bevor ich weiter gehe, will ich noch einige Anwendungen der bisher vorgetragenen Thatsachen auf die Dammerde vorbringen, dann aber zur Untersuchung der thierischen Kohle fortschreiten. Bekanntlich ist der Humus in tiefen und wasserreichen Gründen sehr saurer Natur, und deshalb der Vegetation nicht günstig. Der Humus, als modificirter Kohlenstoff, wird in einer Lage, wo das Licht und die Wärme nicht auf ihn einzuwirken vermag, immer mit Sauerstoff angefüllt seyn müssen, der nun leicht zur Bildung der in dieser Erdart vorkommenden Säuren beitragen und ihn mithin unfruchtbar machen kann. Daher wird ein solcher Boden, durch Austrocknung und durch die wohlthätige Einwirkung des Lichtes, das aus ihm die zu große Menge Sauerstoff entbindet, nachdem zugleich durch Kalk u. s. w. die freien Säuren hinweggeschafft worden sind, zum fruchtbarsten Erdreiche umgeschaffen.

Vielleicht besteht die Fruchtbarkeit der auf der Erdoberfläche befindlichen Dammerde nicht blos darin, daß sie durch ihre allmähliche völlige Zersetzung den Vegetabilien, die zu ihrer Nahrung geschickten Theile, z. B. Kohlensäure u. s. w. zubereite, sondern auch vorzüglich darin, daß sie während der Nacht und Thauzeit aus der Atmosphäre den Sauerstoff anziehe und dadurch die während der Sonnenhitze des Sauerstoffes zu sehr beraubten Pflanzen mit diesem Stoffe zur Nacht und Thauzeit wieder erquicke *).

* Dem achtungswürdigen H. Verf. obiger Abhandlung wird es gewiß nicht unangenehm seyn, wenn ich diesen seinen interessanten Bemerkungen einige eben so interessante *Döbereiners* (unsers gemeinschaftlichen Freundes) hier beifüge

Auch die Fruchtbarkeit der gestossenen Holzkohle ist bekannt; sie wird sich theils durch ihre hygrometrische Kraft, theils durch ihr Vermögen im feuchten Zustande Sauerstoff und im trocknen Zustande atmosphärische Luft anzuziehen, wohlthätig wirkend für die Vegetation zeigen. Die Dammerde verdient noch eine große Aufmerksamkeit, besonders ihr Verhalten zum atmosphärischen Gas. Bei günstigerer Jahreszeit werde ich diesen Gegenstand noch besonders bearbeiten. —

Ich komme nun zur Untersuchung der *thierischen Kohle*, und zwar zur *Knochen-* und *Blutkohle*.

17) Eine Unze schwarzgebrannter fein gepülverter Rinderknochen wurde in dem Flintenlauf eine Stunde lang einer starken Glühhitze ausgesetzt, wobei sich, ausser den bekannten Gasarten, welche thierische Kör-

„Ich erkläre, schreibt mir derselbe; in der Chemie der organischen Körper das Keimen der Samen — überhaupt die Vegetation — für einen galvanischen Proceß, der in den ersten eingeleitet wird durch das Wasser und das in diesem enthaltene Sauerstoffgas; der Wasserstoff und der Kohlenstoff sind die zwei Pole, welche gegen einander wirken. Das Düngen der Felder und Wiesen hat zum Zwecke, letztere in Salpeterpflanzungen, die aber ausgebreitet sind, zu verwandeln und dadurch salpetersaures Kali und Ammonium zu erzeugen, welches als Reizmittel, zur Steigerung der galvanischen Wirksamkeit, und so zugleich mit als Nahrungsmittel dient. Hätten Saussure (in d. J. Bd. 3. S. 360) und andere bei ihren Versuchen ihre in einem nicht erdigem Stoffe gezogene Pflanzen mit Wasser begossen, welches etwas salpetersaures Ammonium enthielt, so würden sie solche zum Samentragen und Reifwerden gebracht haben.“

d. H.

per in der Hitze ausgeben, auch viel kohlen-saures Ammoniak entwickelte. Nachdem der Hahn verschlossen und der Lauf vollkommen abgekühlt worden war, so öffnete ich denselben unter einem mit atmosphärischem Gas angefüllten Glase; sogleich stürzten 6 Kubikzoll hinein, dann ging aber die Absorption nur sehr langsam vor sich, und betrug nicht mehr als $2\frac{1}{2}$ Kubikzoll. Die im Glase rückständige Luft hatte in 100 Th. 18 Th. Sauerstoffgas, und war mithin desoxydirt worden. Das im Flintenlauf durch Erwärmung ausgetriebene Gas enthielt nur 7 Th. Sauerstoffgas in 100 Th. Da ich bei den Wiederholungen dieses Versuches die Erfahrung machte, daß diese Kohle, die nie mehr als $2\frac{1}{2}$ Kubikz. atmosphärisches Gas anzog, wenn sie ihre Gasanziehung beendet hatte, wieder Gas von sich giebt, so liefs ich sie im Flintenlaufe so lange mit dem vom atmosphärischen Gase zum Theil erfüllten und mit Wasser gesperrten Gefäße in Verbindung stehen, bis sich kein Gas mehr zu entbinden schien. Es betrug 4,5 Kubikzoll, bestand weder in kohlen-saurem Gas noch in Wasserstoffgas, wohl aber in einem an Sauerstoff sehr armen Stickgas, denn die entbundene mit der atmosphärischen Luft gemengte Gasart gab kaum mehr Sauerstoffgas zu erkennen, als die im Gefäße schon vor der Entbindung vorhandene atmosphärische Luft enthielt. Diese 4 Kubikzolle Stickgas, das die Kohle wieder hergab, konnten aber nicht *allein* von dem absorbirten Gase herkommen, denn sie hatte nebst dem Sauerstoffe nur $2\frac{1}{2}$ Kubikzoll Gas absorbirt; auch mag diese Erscheinung nicht, wie bei der Holzkohle, von der Anziehung des Wassers allein her-rühren, sondern einem sehr zusammengesetzten che-

mischen Processe zuzuschreiben seyn. Die Absorption mag wohl dem in der Brennkohle befindlichen Kohlenstoffe allein angehören; dafür spricht diese geringe Absorptionscapacität, die mit dem wenigen in der Beinkohle befindlichen Kohlenstoffe in einem richtigen Verhältnisse steht. Dafs aber diese Beinkohle in die Lage versetzt wird, mehr Stickstoff wieder von sich zu geben, als sie angezogen hat, lafs sich so leicht nicht erklären, da in diesem Körper so viele Stoffe vorkommen, die gegen einander in Reaction treten; man müfste denn annehmen, dafs die Beinkohle, als Stickstoffkohle, beim Anziehen von Feuchtigkeit aufser dem angezogenen Stickstoffe auch noch einen Theil des ihrigen abtrete, und zwar blofs weil sich der Stickstoff, wie bei der vegetabilischen Kohle, mit dem Wasser nicht wohl vertragen mag.

18) Die Kohle, die ich bei einem sehr hohen Hitzgrade aus Rinderblut bereitete, hatte eine blofs graue Farbe und einen aufserst starken Metallglanz; sie glich sehr viel dem englischen glänzenden Graphyt und hatte einen so starken Zusammenhang, dafs sie sich nur schwer in einer Reibschale pulvern liefs; mitunter waren eckige Stücke, die sich beinahe steinhart zeigten. Als sie einige Tage an der Luft lag, schien sie Feuchtigkeit anzuziehen und aufzuschwellen. Eine Unze dieser feingeriebenen Kohle in der Flintenlaute geglüht und nach dem Abkühlen mit atmosphärischem Gas in Verbindung gesetzt, absorbiert $4\frac{1}{4}$ Kubikzoll von diesem Gas. Das rückständige Gas enthielt weder Wasserstoffgas noch kohlensaures Gas; war aber ebenfalls stark desoxydirt. Auch gab diese Kohle, nach vollendeter Absorption, kein Gas von sich, wohl aber fand während der Absorption Am-

moniakbildung Statt; darum konnte sich auch nach vollendeter Absorption kein Stickgas entbinden, wie es mit der Beinkohle der Fall war, weil dieses mit dem Wasserstoffe der Kohle zur Bildung von Ammoniak verwendet wurde. Da die thierischen Kohlen als hydrogenirte Stickstoffkohlen angesehen werden müssen, und die Kohle des Bluts bei diesem Versuche außer dem Stickstoff auch sehr viel Sauerstoff angezogen hat, so kann letzterer theils zur Oxydation des in der Kohle befindlichen zum Theil reducirten Eisens, theils auch zur Oxydation des Kohlenstoffes und zur Bildung des Ammoniaks (nach Berzelius) verwendet worden seyn. Dann kann auch ein Theil des Ammoniaks von der Selbstzersetzung der beim Glühen gebildeten Blausäure herkommen. Beide thierische Kohlen, die Bein- und Blut-Kohle, scheinen mit Wasser keine Gasart von sich zu geben. Nur nach mehreren Tagen erfolgte in der mit Wasser befeuchteten Blutkohle eine Art Zersetzung, die ich aber der Mühe nicht werth achtete näher zu untersuchen, da mir überdies diese Kohle zu den folgenden Entfärbungsversuchen wenig dienlich schien. Ich übergehe die übrigen Versuche, die ich mit der thierischen Kohle angestellt habe, und die mir wegen der zu sehr zusammengesetzten Natur dieses Körpers noch keine sichern Resultate geben konnten,

Ich schreite nun zu den Entfärbungsversuchen.

Die gefärbten Flüssigkeiten, die ich hiezu verwendete, waren: 1) *Ofner Wein* von einer lebhaft rothen Farbe; 2) *eine wässerige Infusion von Rosenblättern*, deren Farbe durch etwas Schwefelsäure

erhöht worden war; 3) ein wässeriges *Decoct von der Gilbwurz (Rad. Curcumae)*; 4) eine wässerige *Lackmus-Infusion*, und 5) eine mit vielem Wasser verdünnte *Auflösung des Indigs in Schwefelsäure*. Von den zu prüfenden Kohlensorten wurde immer nur ein solches Quantum zu den obengenannten Flüssigkeiten hinzugesetzt, bis das Gemenge die Consistenz eines dünnen Breies hatte. Die Einwirkungen der Kohlenarten auf die Flüssigkeiten dauerten nie länger als höchstens 2 Tage, und gingen bei einer Temperatur vor, die nie 15° R. überschritt.

Die Kohlenarten, die ich zu den folgenden Entfärbungsversuchen verbrauchte, waren:

- 1) Frisch geglühte und wieder erkaltete *luftvolle Weinstinkohle*.
- 2) Frisch geglühte *luftvolle Holzkohle*.
- 3) Eine Holzkohle, die aus der vorigen durch Auskochen im Wasser und Auspressen erhalten und im feuchten Zustande angewandt wurde (*ausgekochte Holzkohle*).
- 4) *Oxydirte Holzkohle*. Frisch geglühte Holzkohle wurde mit Salpetersäure gekocht und dann gut ausgelaugt. Diese Kohle war noch nicht so stark oxydirt, wie Prousts oxydirte Kohle, denn sie lösete sich noch nicht in Aezkalien auf; aber sie war demohngeachtet oxydirt, denn es entband sich beim Kochen mit der Salpetersäure eine große Menge Salpetergas.
- 5) *Dehydrogenirte Holzkohle*; glühende im Wasser abgelöschte Kohle wurde eine Zeitlang der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt.
- 6) *Hydrogenirte Holzkohle*; glühende im Wasser abgelöschte Kohle.

- 7) *Beinkohle*; schwarzgebrannte Rinderknochen.
- 8) *Stickstoffholzkohle*. Frisch ausgeglühte Holzkohle wurde im Flintenlauf mit *Stickgas* (statt des atmosphärischen Gases) in Verbindung gesetzt.
- 9) *Kohlensaure Holzkohle*. Bei dem vorigen Versuche, wurde statt des Stickgases *kohlensaures Gas* genommen.
- 10) *Reine Holzkohle*. Die Versuche mit dieser Kohle wurden immer auf folgende Art angestellt: das Kohlenpulver wurde in einem Pistolenlauf stark geglüht und dann während des Glühens luftdicht verschlossen; nach dem Erkalten wurde er unter der Flüssigkeit geöffnet, die entfärbt werden sollte, wobei die Kohle sich natürlich blos mit dieser Flüssigkeit voll sog und deshalb keine atmosphärische Luft anziehen konnte, daher *reine luftleere Holzkohle*.
- 11) *Gewöhnliche Holzkohle*, wie sie von den Meilern kommt.
- 12) *Gewöhnliche oxydirte Holzkohle*; wurde wie die oben oxydirte Kohle mit Salpetersäure behandelt.
- 13) *Luftleere Beinkohle*; hier fanden dieselben Operationen Statt wie in Nro. 10.
- 14) *Holzkohle von der hygrometrischen Probe*. Eine Sauerstoffkohle, die durch Anziehen der Feuchtigkeit aus der Atmosphäre ihren Stickstoff grösstentheils entbunden hat, wie im Versuch 12.
- 5) *Ausgekochte gewöhnliche Kohle*. Gewöhnliche Kohle wurde mit *Aetzkali* gekocht und dann gut ausgelaugt.

Resultate der Entfärbungsversuche.

1) *Versuche mit rothem Weine.*

Kohlenarten.	Farbenveränderungen:
1) Luftvolle Weinsteinkohle,	entfärbt sogleich vollkommen wasserklar, und brauset wenig.
2) Luftvolle Holzkohle,	entfärbt ebenfalls vollständig u. brauset stark.
3) Ausgekochte Holzkohle,	entfärbt ebenfalls vollkommen, braust aber nicht.
4) oxydirte Holzkohle,	vollkommene Entfärbung;
5) Dehydrogenirte Holzkohle,	kein Brausen.
6) Hydrogen. Holzkohle,	eben so,
7) Beinkohle,	eben so,
	sogleich vollkommen wasserklar und entfärbt unter allen übrigen Kohlenarten die größte Quantität Wein.
8) Stickstoffholzkohle, .	entfärbt bald und vollkommen u. braust durch die Entweichung des Stickgases äußerst stark,
9) Kohlensaure Holzkohle,	entfärbt ebenfalls vollständig und braust auch durch Entweichung eines Theils der Kohlensäure sehr stark.
10) Reine luftleere Holzkohle,	baldige und vollkommene Entfärbung; sie brauset natürlich nicht,

Kohlenarten:	Farbenveränderungen:
Gewöhnliche Holzkohle,	<i>verändert kaum die Farbe des Weins.</i>
Gewöhnliche oxydirte Holzkohle,	balbige Entfärbung.
Luftleere Beinkohle, Holzkohle von der hygrometrischen Probe,	entfärbt bald und vollkommen.
Ausgekochte gewöhnliche Holzkohle, . .	entfärbt vollkommen.
	macht die Farbe des Weins gelblichbraun; wahrscheinlich von dem der Kohle noch anhängendem Aetzkali.

I. Versuche mit der Roseninfusion.

Luftvolle Weinsteinkohle,	die Flüssigkeit schillert noch etwas ins Röthliche, und die unvollständige Entfärbung geht nur langsam vor sich.
Luftvolle Holzkohle,	die Flüssigkeit ist noch ziemlich roth, und die Entfärbung scheint noch langsamer und unvollkommener als im vorigen Versuch zu erfolgen.
Ausgekochte Holzkohle,	zuerst röthlich dann gelb.
Oxydirte Holzhohle,	sogleich gelblich.
Dehydrogenirte Holzkohle,	sogleich gelblich.
Hydrogen. Holzkohle,	sogleich vollkommen wasserklar.

Kohlenarten:

- 7) Beinkohle,
- 8) Kohlensaure Holzkohle,
- 9) Reine luftleere Holzkohle,
- 10) Gewöhnliche Holzkohle,
- 11) Gewöhnliche oxydirte Holzkohle,
- 12) Luftleere Beinkohle,

Farbenveränderungen:

vollkommen wasserklar.
 entfärbt nach einem Tage
 vollständig und braust
 stark.
 bald und wasserklar.

gar keine Entfärbung.

 die Flüssigkeit war noch
 ziemlich roth.
 ein wenig gelb aber hell.

III. Versuche mit dem Curcuma-Decoct.

- 1) Luftvolle Weinsteinkohle,
- 2) Luftvolle Holzkohle,
- 3) Ausgekochte Holzkohle,
- 4) Oxydirte Holzkohle,
- 4) Dehydrogenirte Holzkohle,
- 6) Hydrogen. Holzkohle,
- 7) Beinkohle,

nach mehreren Tagen
 noch gelb.
 ebenfalls nach mehreren
 Tagen noch sehr gelb.
 eben so.
sogleich vollkommen wasserklar.
 ebenfalls sogleich wasserhell.
 nach mehreren Tagen
 noch sehr unvollkommen
 entfärbt; beinahe
 noch ganz gelb.
wenig oder gar nicht verändert.

Kohlenarten:	Farbenveränderungen:
Stickstoffholzkohle, .	unvollkommene Entfärbung; brauset wegen des sich entbindenden Stickgases.
ohlensaure Holzkohle,	entfärbt unvollständig.
leine luftleere Holzkohle,	eben so.
Gewöhnliche Holzkohle,	gar wenig Entfärbung.
Gewöhnliche oxydirte Holzkohle,	<i>auf der Stelle wasserklar.</i>
Holzkohle von der hydrometrischen Probe.	nicht ganz vollständig.
Gewöhnliche ausgekochte Holzkohle. .	<i>beinahe gar keine Veränderung.</i>

7. Versuche mit Lackmusinfusion.

luftvolle Weinstein- kle,	beinahe gar keine Entfärbung.
luftvolle Holzkohle,	eben so.
ausgekochte Holzkohle,	eben so.
oxydirte Holzkohle,	etwas röthlich.
dehydrogenirte Holzkohle,	<i>baldige und völlige Entfärbung.</i>
dehydrogen. Holzkohle,	beinahe gar keine Entfärbung.
Steinkohle,	<i>sogleich vollständig wasserhell.</i>

Kohlenarten.	Farbenveränderungen.
8) Stickstoffholzkohle, .	wenig oder keine Entfärbung.
9) Kohlensaure Holzkohle,	eben so.
10) Reine luftleere Holzkohle,	beinahe gar keine Entfärbung.
11) Gewöhnliche Holzkohle,	eben so.
12) Gewöhnliche oxydirte Holzkohle,	röthlich.
13) Gewöhnliche ausgekochte Holzkohle, .	sehr wenige Entfärbung, die Farbe nur etwas dünner.

V. Versuche mit Indigauflösung.

Die Kohlenarten 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10 in den Versuchen mit Lackmus-Infusion entfärbten die Indigauflösung sogleich vollkommen und wasserhell, 11 aber gar nicht und 13 nur sehr unvollkommen. Wo ich mich bei diesen Entfärbungsversuchen des Ausdrucks „unvollkommen, unvollständig“ bedient habe, ist weiter keine Farbenveränderung zu verstehen, als daß die ursprüngliche Farbe der Flüssigkeit nicht mehr so gesättigt als vor dem Versuche erschien; so wie bei dem Ausdrucke „vollständig, vollkommen“ immer die Flüssigkeit wasserhell zum Vorschein kam.

Wir wollen nun die entfärbenden Wirkungen der oben genannten Kohlenarten etwas genauer betrachten. Van Mons ist der Meinung, daß die zerstörende Wirkung der Kohle von ihrem aus der

Atmosphäre angezogenen Sauerstoff herrühre; indem sie diesen an die farbigen Körper absetze, erfolge dadurch Farbenlosigkeit. Dieser Annahme steht aber das Experiment entgegen. Betrachten wir die Versuche mit dem Weine, so finden wir, daß alle Kohlenarten, Nro. 11 und 15 ausgenommen, den Farbestoff desselben vollständig entziehen; wollte man hier eine Oxydation annehmen, so ist durchaus nicht einzusehen, wie die mit Kohlensäure, mit Stickstoff und mit Wasserstoff begabte Holzkohle, der durch heftiges Glühen sehr viel Sauerstoff entzogen worden ist, oxydirend wirken konnte. Die in der Glühehitze behandelte Kohle (Nro. 10.) konnte ebenfalls keinen Sauerstoff an den Farbestoff des Weins abgeben, da sie durch das Glühen ihren Sauerstoff ebenfalls größten Theils verloren hatte, und man kann nicht annehmen, daß die Holzkohle, die nächst dem Wasserstoffe die größte Affinität zum Sauerstoffe hat, auch gar ihre letzte Portion Sauerstoff absetze.

Die im Wasser ausgekochte Holzkohle behält nach den oben erwähnten Versuchen einen Theil des aus der Atmosphäre angezogenen Sauerstoffes zurück; von ihr könnte man erwarten, daß sie durch Absetzung eines Theils ihres Sauerstoffes Farbenlosigkeit bewirken könne; dasselbe gilt von der mit atmosphärischem Gas angeschwängerten Holzkohle *wenn diese gleich, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, bei jenen Entfärbungen dieselbe Menge Gas, ganz von derselben Qualität entbindet, als die luftvolle Kohle in Berührung mit reinem Wasser ausgibt.* Wollte man der umgekehrten Meinung sein, daß nämlich die Kohle Sauerstoff aus

dem farbigen Körper anziehe und somit eine Zerstörung bewirke, so läßt sich wiederum nicht begreifen, warum die Weinsteinkohle, welche die größte Quantität Gas aus der Atmosphäre zu verschlucken vermag, mithin sehr viel Sauerstoff enthält, vorzüglich geschickt zum Entfärben des Weines ist. Dasselbe gilt von durch Salpetersäure oxydirt Kohle. Ich habe gefunden, daß unter allen Kohlenarten von der thierischen Kohle und von der Weinsteinkohle die geringsten Quantitäten zum Entfärben des Weines erfordert werden, so daß folglich beide Kohlenarten, besonders die Beinkohle, vorzüglich zum Entfärben dieser Flüssigkeit geeignet sind *).

Für die Annahme einer Hydrogenation von Seiten der Kohle, und einer Dehydrogenation des farbigen Körpers sprechen die Versuche eben so wenig. Betrachten wir die Versuche mit der Roseninfusion, so finden wir die hydrogenirte Kohle und die Beinkohle am wirksamsten, finden aber auch zugleich,

*) von der thierischen Kohle hat dieses schon Figuier dargethan, *Annales de Chimie* Bd. 79. 1811. Jul. S. 71. sur la decoloration du vinaigre etc. par le carbon animal. F.

Die beabsichtigte Mittheilung dieser Abhandlung aus den *Annales de Chimie* wird nun ganz unnöthig gemacht durch obige Abhandlung, welche an einsichtsvoller Umsfassung des Ganzen und scharfsinniger Verfolgung des Einzelnen die französische so weit übertrifft. Moge auf diese Art recht oft die Mittheilung ausländischer Aufsätze in diesem Journale überflüssig gemacht werden, was sich bei dem Reichthum und dem Interesse der Beiträge, welche ich von mehreren Seiten erhalte, mit einiger Zuversichtlichkeit hoffen läßt.

dass der Farbestoff dieser Flüssigkeit schon viel schwerer zu zerstören ist, als der des rothen Weins.

Richten wir unsere Aufmerksamkeit auf die Experimente mit der Gilbwurzinfusion, so finden wir die oxydirte und dehydrogenirte Holzkohle äußerst wirksam und, was wiederum sehr sonderbar ist, die Beinkohle völlig unwirksam.

Die Lackmusinfusion widersteht beinahe allen Kohlenarten, nur allein die Beinkohle wirkt hier wieder sehr schnell und vollständig entfarbend; die mit Salpetersäure oxydirte Kohle machte diese Infusion röthlich, und dieses rührt wohl von etwas Salpetersäure her, von der die Kohle auch nach dem Auslaugen etwas zurückhält.

Der Indig ist endlich gleich dem rothen Wein beinahe durch alle Kohlenarten zerstörbar.

Es wäre überflüssig bei dem Curcuma-Decoct, bei der Rosen- und Lackmusinfusion und bei der Indigauflösung dieselben Betrachtungen, wie über den rothen Wein, anzustellen; das Resultat dieser Betrachtungen würde von dem über rothen Wein nicht verschieden ausfallen. Nur der Farbestoff der Gilbwurz scheint eine Ausnahme zu machen, und sein Zerstörungs-Repräsentant scheint der Sauerstoff der Kohle zu seyn; dagegen mag aber wieder die Wirkung der dehydrogenirten Kohle sprechen, wenn diese Kohle wirklich eine solche war; ich habe sie nämlich auf die Art erhalten (wie ich schon oben angegeben habe), dass ich glühende Kohlen im Wasser ablöschte, und sie eine Zeit lang an die Atmosphäre legte; war nun die Dauer ihrer Einwirkung auf das atmosphärische Gas zu kurz, so konnte sie noch Wasserstoff enthalten und mithin eine hydro-

genirte Kohle seyn, dauerte diese Einwirkung hingen zu lange, so konnte sie sich wieder oxydirt haben, wie ich oben gezeigt habe. Es fragt sich mithin, ob ich den rechten Zeitpunkt, wo sie gerade nur dehydrogenirt erschien, getroffen habe; ich hätte sie deshalb aus meinen Versuchen hinweglassen sollen, allein weil diese einmal angestellt waren, so wollte ich sie nicht übergehen.

Es scheint überhaupt, daß die von der trockenen Kohle absorbirten Gasarten keinen Einfluß auf Entfärbung haben; denn wenn diese Kohlenarten mit Flüssigkeiten in Berührung kommen, so geben sie den größten Theil ihrer angezogenen Gasart wieder von sich, als die Stickstoffkohle das Stickgas, die kohlensaure Kohle das kohlensaure Gas u. s. w., daher das Brausen dieser Kohlenarten mit Flüssigkeiten.

Ans diesen Versuchen folgt nun schon, daß, wenn wirklich ein rein chemischer Proceß, eine Zerstörung des farbigen Theils stattfinden sollte, dieser Proceß für die verschiedenen farbigen Körper auch verschieden seyn kann und muß. Wäre ein solcher Proceß wirklich gegründet und man wollte ausmitteln, von welcher Art er sey, so müßte auch zugleich das quantitative Verhältniß der Bestandtheile des farbigen Körpers ausgemittelt werden, um die Wirkungsart der Kohle auch nur für einen Körper vollständig aufstellen zu können, und eine Erklärung zu geben, die aller Welt genüge.

Es möchte aber der Grund der entfärbenden Wirkung der Kohle nicht so weit entfernt liegen, als man sich vorstellt. Wir haben durch die obigen Versuche gefunden, daß ein und dieselbe Kohlenart nicht alle farbigen Körper entfärbt darstellen könne.

Dies mag seinen Grund in der verschiedenen Natur dieser Körper haben; aber wir wissen auch, daß verschiedene andere Körper eine unmittelbare und mittelbare Anziehung zu verschiedenen vegetabilischen Pigmenten haben.

Warum sollen wir der Kohle nicht auch eine solche Anziehung zuschreiben können, warum sollen wir unsere Zuflucht zu einem Oxydations- und Desoxydationsproceß, zu einem Hydrogenations- und Dehydrogenationsproceß nehmen?

Ich will dadurch gar nicht der Meinung seyn, daß Entfärbungen durch Oxydationsprocesse nicht stattfinden könnten; das Halogengas (in nicht trockenem Zustande nämlich *) gibt uns ja Beispiele genug.

Im Falle z. B. daß *nur eine hydrogenirte oder eine oxydirte Kohle* entfärbend auf einen farbigen Körper wirke, so kann der Wasserstoff und der Sauerstoff als *Aneignungsmittel* zwischen der reinen Kohle und dem Pigment dienen, und mithin eine *mittelbare* Anziehung dieses Stoffes bewirken, ohne daß man deswegen anzunehmen hat, die Kohle setze ihren Sauerstoff oder Wasserstoff an das Pigment ab und dieses bleibe auf irgend eine Art verändert, oder gar ganz zerstört, in der Flüssigkeit.

Eine Art von Oxydation oder Hydrogenation des Pigmentes wird bei einer mittelbaren Anziehung desselben freilich in so fern stattfinden, als sich das Pigment mit der Kohle und mithin auch mit ihrem Sauer- oder Wasserstoff verbindet. *Daß aber keine Absetzung z. B. des Sauerstoffes an das Pigment er-*

*) S. d. Journ. Bd. 3. S. 241.

folge, läßt sich daraus abnehmen, daß eine Kohle, die schon ein Mal zum Entfärben gebraucht worden ist, ferner dazu dienen müßte, wenn sie durch Trocknen, oder auch durch Auslegen an die Atmosphäre wieder mit Sauerstoff verbunden würde; allein eine solche Kohle entfärbt nicht mehr; sie kann mithin nichts abgeben, sondern sie muß etwas empfangen haben — und was anderes, als das Pigment? — das sie nun verhindert noch mehr von ihm anzuziehen. In welchem Zustande das Pigment in der Kohle enthalten ist wird eben so wenig zu erforschen seyn, als jemals man ausmitteln wird, in welchem Zustande sich die Stoffe in einer chemischen Verbindung befinden.

Man wird finden, daß das bloße feine Druckpapier zu verschiedenen farbigen Körpern eben die Verwandtschaft wie die Kohle habe; man bringe z. B. einen Tropfen Indigauflösung in Schwefelsäure, mit vielem Wasser verdünnt, auf dieses Papier, so wird man die Bemerkung machen können, daß die farbigen Theile sich nur bis zu einer gewissen Gränze ausdehnen, über diese Gränze hinaus hingegen bloß die mit Schwefelsäure verbundenen farbenlosen wässrigen Theile treten. Bringt man einen Tropfen Lackmusinfusion auf dieses Papier, so wird hier keine Trennung des Pigmentes von dem Wasser vorgehen, und so weit dieser Tropfen sich ausbreitet wird er gleich stark gefärbt erscheinen; diese Flüssigkeit ist aber vorzugsweise nur durch die Beinkohle sehr leicht zu entfärben, und diese hat überdies nur wenig Kohlenstoff in sich, da der größte Theil derselben aus phosphorsaurem Kalk u. s. w. besteht; es kann gerade eine solche Mischung die größte Affinität zu

jenem Pigment haben, die sich freilich nach seiner Natur richtet,

Richten wir unser Augenmerk auf die Farbestoffe, die in der Farbekunst unter dem Namen der *substantiven* vorkommen, so finden wir auch eine gewisse Analogie zwischen der Wirkung der Kohle und der zum Färben geschickten Zeuge und Tücher; denn so wie z. B. der Indigo zum Theil darum eine sehr dauerhafte Farbe abgibt, weil er sich sehr innig mit den Zeugen verbindet, so macht auch die große Verwandtschaft dieses Pigmentes zur Kohle, daß dessen Auflösung sehr leicht entfärbt wird. So wissen wir ferner, daß der Lackmus wenig geschickt ist zum Färben; er wird aber auch nur von der dehydrogenirten und von der Beinkohle angezogen. Der rothe Wein wird fast durch alle Kohlenarten entfärbt, und wem wird es entgangen seyn, wie schwer die Flecken vom rothen Wein im Leinenzeug u. s. w. zu vertilgen sind?

Bisher wandte man gewöhnlich nur die frisch ausgeglühte Holzkohle und die Beinkohle zum Entfärben an; aus den obigen Entfärbungsversuchen ersehen wir aber, daß wenn dieses durch die luftvolle Kohle u. s. w. nicht bewirkt werden kann, noch andere Kohlenarten, z. B. die hydrogenirte, zu Gebote stehen, wodurch man dann vielleicht seine Absicht erreichen kann; und hierauf ist in der Technik Rücksicht zu nehmen.

Ich habe ferner die obenangeführten 5 gefärbten Flüssigkeiten mit fein gepulvertem, natürlichen, völlig schwarzen Manganoxyd in Verbindung gesetzt; unter ihnen war blos die Lackmusinfusion, die nicht verändert war, die übrigen Flüssigkeiten waren aber

sammlich gelblich gefärbt. Da ich diese Wirkung zum Theil der im natürlichen Manganoxyd enthaltenen Thonerde zuschrieb, so brachte ich gut getrockneten und gepulverten weißen Thon mit diesen Flüssigkeiten zusammen, auch hier war die Lackmusinfusion wieder der Körper, der am wenigsten verändert wurde; ein neuer Beweis wie wenig Verwandtschaft der Lackmus zu andern Körpern habe. Ob übrigens das Manganoxyd oxydirend auf die obigen Flüssigkeiten gewirkt habe, will ich unentschieden lassen.

In den oben angeführten Entfärbungsversuchen sind einige Kohlenarten für die 4 letzteren farbigen Flüssigkeiten weggelassen; ich habe sie der Mühe nicht werth gehalten ferner zum Experiment anzuwenden und zwar aus leicht zu findenden Gründen.

Die größte Aufmerksamkeit verdient noch immer die gewöhnliche von den Kohlenmeilern herkommende Kohle. Sie entfärbt unter allen Kohlenarten am wenigsten; wenigstens nach meinen Versuchen. Woher diese schwache Wirkung? Diese Kohle mußte ihrer Bereitungsart nach, da sie halb glühend mit Wasser abgeloscht wird, ursprünglich eine hydrogenirte dann durch Einwirkung der Luft eine dehydrogenirte und endlich eine oxydirte Kohle nach meinen obigen Erfahrungen seyn, und in diesem Zustande habe ich keine Entfärbung wahrnehmen können. Sie enthält aber auch eine Quantität Kohlensäure, die sie durch ein langes Liegen an der Atmosphäre allmählig ausser dem Sauerstoffe noch anzieht, ohne diesen letztern dagegen auszuscheiden. Parrot und Grindel sind der Meinung *), daß die in der

*) Scherer's Journ. d. Ch. 7. Bd. S. 492.

Kohle enthaltene Kohlensäure ein Hinderniß ihrer zerstörenden Wirkung abgebe, wenigstens soll dieses bei der Reinigung des faulen Wassers stattfinden. Ohne ihrer besondern Theorie *) und ihren Ansichten über die Natur der Kohle, die keine Anhänger gefunden zu haben scheinen, zu nahe treten zu wollen, so würde doch eine solche Annahme keine Anwendung auf die entfärbende Wirkung der Kohle erlauben. Wir haben gefunden, daß die mit Kohlensäure so sehr gesättigte Kohle, die indeß einen Theil dieser Säure in Berührung mit farbigen Flüssigkeiten wieder von sich gibt, ebenfalls recht gut entfärbend wirke; diese Kohle mußte viel mehr Kohlensäure als die gewöhnliche Holzkohle enthalten. Doch stellte ich noch einige Versuche hierüber an: 120 Gr. gewöhnliche feingepülverte Holzkohle brachte ich in ein Gefäß mit Aetzkalilauge; der mit diesem Gemenge nicht erfüllte Theil des Gefäßes enthielt $2\frac{1}{2}$ Kubikzoll atmosphärisches Gas, dessen Sauerstoffgehalt $19\frac{1}{2}$ betrug; die an dem Gefäße befindliche Entbindungsröhre ging in den Quecksilber-Apparat. Nun wurde die Mischung gekocht. Die erste übergegangene Portion Gas, $2\frac{1}{2}$ Kubikzoll, enthielt keine Kohlensäure und nur unverändertes atmosphärisches Gas, dann folgte noch $\frac{1}{2}$ Kubikzoll Gas, das ebenfalls keine Kohlensäure aber nur $16\frac{2}{3}$ Sauerstoff in 100 Theilen enthielt. Es entband sich mithin aus dieser Kohle nur etwas Stickgas mit wenigem Sauerstoffgas verbunden; Kohlensäure konnte natürlich nicht erscheinen, sie mußte vom Kali absorbirt werden. Die rückständige Kohle wurde gut ausgelaugt und mit den obigen

*) Scherers Journ. d. Ch. 7. Bd. S. 592.

*Ueber
die neue von Kirchhof
entdeckte Zuckergewinnung*

VON
J. C. C. SCHRADER.

Als hier in Berlin Kirchhofs neue Bereitungsart des Zuckers bekannt wurde, versuchte ich sie und fand die chemische Thatsache ganz richtig, nur konnte ich das Product nicht rein von Zinn erhalten, obgleich Kirchhof vorschreibt in einem gut verzinnten Kessel zu kochen. Wie Kirchhof das Zinn vermieden hat, oder ob auch sein Product nicht ganz frei davon ist, weiß ich nicht. Es bekam durch diesen geringen Zinngehalt einen Nebengeschmack, und ich mußte daher im Glas kochen. Kirchhof schreibt vor auf 100 Theil Stärkmehl 1 Theil Schwefelsäure und 400 Theil Wasser zu nehmen und 56 Stunden zu kochen. Letzteres ist bei diesem Verhältnisse nothwendig; nimmt man aber mehr Schwefelsäure, so kann man kürzere Zeit kochen und ein noch süßeres Product erhalten. Schon mit 5 und mit 10 Theilen Schwefelsäure brauchte ich nur 6 oder 9 Stunden zu kochen. Das erhaltene Product war ein Wein-gelber Syrup, an Gewicht dem Gewicht der Stärke gleich, welcher einen Geschmack wie etwas gerösteter Zucker hatte, aber doch angenehm und gar nicht

mit dem gemeinen widrig schmeckenden Zuckersyrup zu vergleichen war. Durch sorgfältiges Abdampfen und Reinigen mit Kohlenpulver kann auch dieser Geschmack mehr vermieden und das Product weißer erhalten werden. Dieser Syrup gerinnt nach einigen Tagen zu einer festen Masse, die einige Krystallisation in rundkörnigen Gruppen zeigt. Beim völligen Austrocknen verliert diese Masse noch 17 Procent an Gewicht und kann dann zu Pulver zerrieben werden. Die Masse löset sich wie Zucker in Alkohol auf, wobei noch ein wenig Stärke zurückbleibt; allein beim Erkalten und Abdampfen einer solchen, kochend in einem Alkohol von 85 Proc. gemachten, Auflösung konnte ich noch keine Krystalle erhalten. Einige Pfunde von diesem Syrup setzte ich mit ein wenig Hefen der Gährung aus, welche aber nur schwach von Statten ging und wenig Weingeist lieferte. Dieser künstliche Zucker möchte sich also doch wohl durch eine geringere Gährungsfähigkeit und geringere Krystallisirbarkeit etwas vom festen Rohrzucker unterscheiden, und sich mehr dem Schleimzucker nähern, ob er gleich nicht die volle Süßigkeit desselben hat. Daß mir dieser Zucker, mit Salpetersäure, Kleesäure lieferte, kann übrigens weiter keine Aehnlichkeit mit dem Rohrzucker begründen, da andere ähnliche vegetabilische Substanzen solche Säuren liefern. Würde man ein nicht metalenes schickliches Gefäß zur Bereitung dieses Zuckers im Großen anwenden können, so möchte bei jetzigen Zuckerpreisen vielleicht eine fabrikmäßige Bereitung nicht ohne Vortheil seyn; nur müßte man auf die völlige Weiße Verzicht thun, da diese mehr Arbeit macht und nicht so nothwendig ist. Wahr-

scheinlich spielt hier die Schwefelsäure dieselbe Rolle wie bei der Aetherbildung und der chemische Vorgang hiebei ist mit dieser zu vergleichen. Schwefelichte Säure habe ich bei der Bereitung noch nicht bemerkt. Nach Kirchhofs Bemerkungen giebt auch Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure mit Stärke ein solches Product; aber nicht Phosphorsäure und einige vegetabilische krystallisirbare Säuren. Es scheint beinahe als wenn die Fähigkeit Zucker zu bilden, mit der Fähigkeit Aether zu bilden bei den Säuren in Parallele stehe, und daß die Natur bei der Keimung mehligter Samenkörner sich eines ähnlichen chemischen Vorganges bediene.

A u s z u g
eines Schreibens des Herrn Akademikers Nasse
zu Petersburg an Herrn Prof. John
über
Kirchhof's neue Zuckerbereitung
und über
Essigbildung ohne Gährung.

(Vom Hrn. Prof. J o h n n gefällig mitgetheilt.)

Beide, *Nasse* und *Kirchhof*, haben die Bereitung des Zuckers schon mit grossen Quantitäten Stärke unternommen, und aus 100 Pfund Stärke 90 Pfund festen traubenartigen Zucker, oder 120 Pfund sehr süssen Syrup erhalten. Der Syrup hat eine weisse Farbe und ist wasserhell. Der erhaltene Zucker hat eine mindere Süssigkeit als der Rohrzucker und er führt einen specifischen Nebengeschmack bei sich. Will man ihm diesen benehmen (worin das Raffiniren besteht) so presst man den erstarrten Zuckersyrup, bevor er ganz zu concretem Zucker geworden, in einem Tuche unter einer Presse gelinde aus, löst ihn im Wasser wieder auf, läßt ihn aufs Neue krystallisiren und giebt ihm zuletzt eine feuchte Thondecke. — Dieses ist eine eigene Zuckergattung, die zwar dem Traubenzucker gleicht, ihn aber noch an

Güte übertrifft; er liefert nach Verhältniß eine größere Menge Weingeist als das Korn; doch sind hierüber noch keine genauen Versuche angestellt, und die mindere Süßigkeit in Vergleichung des Rohrzuckers rührt zum Theile von seinem größeren Krystallisationswassergehalt her, welches er auch bei Anwendung gelinder Wärme nicht fahren läßt.

Beide haben sich viele Mühe gegeben, diesen Zucker direct aus Getreide zu bereiten; allein dies ist auf keine Weise ausführbar gewesen, selbst wenn das Getreide durch einen schwachen Gährungsproceß aufgeschlossen wurde. Sie erhielten stets nur ein Colla-artiges, bitterlich schmeckendes Extract — höchstens von geringer Süßigkeit — welches schon nach Verlauf von 24 Stunden in die saure Gährung übergeht.

Die Salpetersäure, die Salzsäure, die Sauerklee-säure und Schwefelsäure; nicht aber die Weinstein-säure, die Essigsäure (?) und Phosphorsäure verwandeln die Stärke in Zucker.

Die Entdeckung dieser Zuckerbereitung, bemerkt Hr. Acad. Nasse, hat sehr viel mit der Erfindung des Porzellains durch Böttcher gemein. Kirchhoff, der Chemie stets vorzüglich als ein technisches Gewerbe betrachtet, wollte auf diesem Wege bei den gegenwärtigen hohen Gummipreisen Gummi machen; er producirte aber statt dessen den Zucker.

Eine zweite für die Theorie der Wissenschaft sehr wichtige Neuigkeit aus der Beobachtung des Hrn. Acad. Nasse ist die Bildung der Essigsäure ohne Gährung. Doch hier seine Worte:

„Füllt man große Flaschen (Ballons) zur Hälfte mit Kohlensäure und zur Hälfte mit atmosphärischer Luft an, und gießt nur äußerst wenig Wasser hinzu, so daß der Boden der Flasche davon kaum benetzt wird, und stellt sie mehrere Monate lang kalt verstopft hin, während man sie zu Zeit umschüttelt, öffnet alsdann die Flasche und läßt sie offen, leicht bedeckt, noch einige Wochen stehen, so findet man bald, daß sich Essigsäure gebildet hat, die man schon sehr leicht durch ihren specifischen durchdringenden Geruch erkennen kann, so bald man die Flasche mit der warmen Hand bedeckt und das Wasser dann herumschwänkt.

Seltsam hiebei ist es, daß sobald man dem Wasser einen geringen Antheil kohlen saures Natrum zugesetzt, die Essigsäurebildung schneller vor sich geht.

Hier hätte sich also blos durch die Länge der Zeit aus den in Reaction gewesenen Stoffen „Wasser, Kohlensäure und atmosphärische Luft“, die Essigsäure gebildet.

Meine Kohlensäure entwickelte ich stets aus carrarischem Marmor mit verdünnter Schwefelsäure, und hier kommen also keine fremdartigen Stoffe weiter ins Spiel.

Die bisherige Meinung der Chemiker war, daß es bei der Essigsäurebildung durch die Gährung, stets eines organischen Stoffes in der Mischung bedürfe, welcher in sich schon aus Kohlenstoff, Wasser- und Sauerstoff (Bestandtheile der Essigsäure) zusammenge setzt sey und daß das Wasser hiebei unzersetzt bleibe, indem sie den ganzen innern Vorgang des Gährungsprocesses aus einer durch die Wärme begünstigten

Selbstentmischung obiger Stoffe und, dadurch bewirkten Veränderung im Mischungsverhältnisse seiner Bestandtheile erklärten.

Mein Versuch beweiset aber das Gegentheil, nämlich, daß es zur Bildung der Essigsäure eines solchen organischen Stoffes nicht nur nicht bedürfe, sondern auch, daß das Wasser hierbei, so wie bei Gährungsprocessen überhaupt, zersetzt werde.

Das Gas, welches von dieser Essigsäurebildung zurückgeblieben ist, habe ich bisher noch nicht eudiometrisch geprüft.

Ich habe über diese meine Beobachtung alle zu meiner Disposition stehenden historischen Werke zu Rathe gezogen, allein nirgends davon eine Silbe Erwähnung gefunden; ich glaube sie daher für mein betrachten zu dürfen. Bloss Lavoisier gedenkt etwas ähnliches bei Gelegenheit der sauren Gährung (s. dessen System durch Hermbstadt übersetzt Bd. 1. S. 180), nämlich Chaptal habe, als er reines Wasser mit Kohlensäure, welche bei der Biergährung gewonnen war, anschwängerte und es im Keller hinstellte, dasselbe nach einiger Zeit in Essig umgewandelt gesehen. Lavoisier fügt aber sehr wahr hinzu, daß das bei Weingährung erhaltene Gas stets Weingeist bei sich führe, und daß also hier alles beisammen gewesen, was zur Essigsäurebildung erforderlich sey. —

Nachschrift des Hrn. Acad. Nasse.

„Der heftige Wärmegrad den man sehr häufig anwenden muß, den Wassergehalt aus organischen Stoffen zu treiben, hat sehr meine Betrachtung an sich gezogen.

Ich vermuthe, daß auch das Wasser im chemischen Mischungsverhältnisse seiner Bestandtheile sich nicht immer gleich sey, und daß auch, nach Verschiedenheit dieser Verhältnisse, seine Attractionskraft zu den Stoffen verschiedenartig seyn könne. Ueberhaupt wäre noch zu untersuchen übrig, ob Wasser z. B. mit einer Säure gemischt im vorherigen chemischen Zustande unabänderlich bleibe, oder ob dabei dasselbe stattfinde, was durch die Vermischung der Säuren mit Alkohol erfolgt, welches mehr als wahrscheinlich ist, da beide doch zusammengesetzte Stoffe sind.“

Anmerk. des Herausgebers.

Nach neueren Nachrichten des Herrn Akademik. Nasse, welche ich so eben erhalte, löset auch *Reis*, auf dieselbe Art behandelt wie Stärkmehl, sich bis zu 5 p. C. auf und gibt Zucker. Die nöthigen Handgriffe übrigens bei dieser neuen Zuckerbereitung ergeben sich dem in chemischen Arbeiten Geübten von selbst, nämlich, daß man eine vollkommen lautere Auflösung des Stärkmehls im Wasser mache, diese dem siedenden schwefelsauren Wasser nach und nach beifüge, das verdunstende Wasser wieder ersetze durch nachgegossenes und in der ersten Zeit (nach *Kirchhof* wohl 6 Stunden lang) anhaltend rühre. Zuletzt noch vorhandene freie Säure wird man natürlich zuvor mit Kreide neutralisiren, ehe man die dann filtrirte Flüssigkeit zu Syrup eindickt.

Ueber
Gediegeneisen,
und
besonders über eine noch nicht bekannte, im
Mailändischen gefundene
Gediegeneisenmasse;

von
E. F. F. CHLADNI.

(Ein Auszug aus einer in der Sitzung der mathemat.-physikal. Klasse der Königl. Akademie der Wissensch. zu München am 27. Jan. 1812. vorgelesenen Abhandlung).

I. *Allgemeine Bemerkungen.* Die meisten bisher gefundenen Gediegeneisenmassen scheinen meteorischen Ursprungs zu seyn; es ist aber ein wirkliches, oder angebliches Stück Gediegeneisen nicht mit Wahrscheinlichkeit für meteorisch zu halten, 1) wenn es nicht geschmeidig, wie gewöhnlich das meteorische Eisen, sondern an Sprödigkeit u. s. w. dem Gusseisen ähnlich ist; 2) wenn es nicht isolirt, sondern in einer Grube mit andern ansitzenden Bergarten ist gefunden worden, 3) wenn es keinen Nickel enthält. Indessen da z. B. die bei Stannern in Mähren gefallenen Meteorsteine so unbestimmbar wenig Nickel enthalten, da auch sonst sich viele Mannigfaltigkeit in den Meteorproducten zeigt, so scheint mir die Abwesenheit des

Nickels allein noch nicht ganz hinreichend zu seyn; um einer Masse den meteorischen Ursprung mit Gewissheit abzusprechen, wenn sie sonst in allen Hinsichten mit meteorischen Massen übereinkommt.

II. *Gediogeneisenmassen, deren Herabfallen wirklich beobachtet worden ist*, unter welche auch die von *Pallas* in Sibirien entdeckte Masse gehört, da die Einwohner der Gegend ihr diesen Ursprung zuschrieben, und auch alle Kennzeichen damit übereinstimmen. Unter mehr als 120 schon beobachteten Beispielen von herabgefallenen Stein- und Eisenmassen finden sich nur etwa 9 oder 10, wo Gediogeneisen der Hauptbestandtheil war; und seit dem Jahre 1751, wo bei Agram zwei Eisenmassen fielen, sind soviel man weiß, nur immer Niederfälle von Meteorsteinen beobachtet worden, die wenig Gediogeneisen enthielten.

III. *Gediogeneisenmassen, deren Nickelgehalt und übrige Beschaffenheit ihren meteorischen Ursprung äußerst wahrscheinlich macht*, wie die am Senegal, am Vorgebürge der guten Hoffnung, bei Durango in Mexiko, und bei Otumpa in Südamerika gefundenen Massen.

IV. *Gediogeneisenmassen, die noch nicht chemisch untersucht sind, deren Beschaffenheit und Vorkommen aber einen meteorischen Ursprung vermuthen läßt*, wie die von *Löber* in Aachen, von *Sonneschmidt* im Mexikanischen, und von *Bougainville* am Plataflusse gefundenen Massen, und vielleicht auch das bei Eibenstock gefundene Stück Gediogeneisen, welches dem Pallasischen sehr ähnlich ist, und wo vielleicht das, was *Lehmann* für Saal-

bänder vom braunem Eisenstein gehalten hat, nichts anders gewesen ist, als die äußere schlackige Rinde, womit es, so wie mehrere dergleichen Massen, mag umgeben gewesen seyn.

V. *Ueber manches Gediogeneisen, das allem Ansehn nach nicht meteorischen Ursprunges ist.* Die Kennzeichen davon sind schon unter Nro. I. angegeben. Die meisten bisher gefundenen Stücke dieser Art sind in der Schrift von *Pötzsch über das Vorkommen des Gediogenen Eisens* (Dresden 1804. 8.) von S. 4 bis 32 erwähnt. Manches nicht meteorische Gediogeneisen kann von der Natur auf irgend einem (so wie die Bildung der meisten Mineralien) ganz unbekannten Wege hervorgebracht seyn; manches kann vulkanischen Ursprunges seyn; wie z. B. ein mehrere Pfunde schweres und sehr interessantes Stück von himsteinartiger, überall mit Gediogeneisen durchsetzter und wie durchkneteter, Lava aus dem Vulkan von Orotava in Mexiko, welches ich zu Paris in der theils an sich selbst, theils durch die Gefälligkeit des Besitzers äußerst lehrreichen Sammlung des Herrn *Brun-Neergaard* gesehen habe; manches mehr angebliche als wirkliche Gediogeneisen kann das Product einer künstlichen Schmelzung, oder eines Wald- oder Steinkohlenbrandes seyn, und in diesem Falle möchte es wohl schwerlich jemals an Geschmeidigkeit und andern Eigenschaften dem meteorischen Eisen, sondern mehr an Sprödigkeit u. s. w. dem gewöhnlichen Gufseisen ähnlich seyn.

VI. *Ueber eine im Mailändischen gefundene bisher noch unbeachtet gewesene Gediogeneisenmasse.* Diese ist vor ungefähr 40 Jahren auf der Collina di

Brianza nordwärts, oder etwas nordnordostwärts von Mailand, nach Monza zu, bei Villa gefunden worden, an einer Stelle, wo weit umher keine Eisenwerke waren. Sie ist ungefähr 500 Pfund schwer, unregelmäßig länglichrund und etwas flach. Sie war mit einer auswendig ockerartigen, nach innen schlackigen Rinde, $\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll dick, umgeben, von welcher aber, wegen des sehr lockern Zusammenhanges derselben mit der Oberfläche des Eisens, nur noch wenig Ueberreste vorhanden waren. Das Aeußere der Masse ist dicht, und voll unregelmäßiger Erhöhungen und Vertiefungen; das Innere ist durchaus schwammig und ästig, mit vielen Höhlungen, in welchen sich, ausser dem das Eisen meistens überziehenden Roste, auch hier und da etwas von erdiger Substanz findet, die in manchen Höhlungen eine dünne dunkelgraue Glasur bildet und an einigen Stellen sich, wiewohl in geringer Quantität, so grüngelblich oder braungelblich, durchscheinend und glänzend zeigt, daß, wenn sie härter wäre, man einige Aehnlichkeit mit dem Olivin der Pallasischen Masse finden könnte. Das Eisen ist, sowohl an den härtern, als an den weichern Stellen, äußerst geschmeidig und läßt sich warm und kalt hämmern. Ich habe aus einem Stücke davon, ohne weitere Zubereitung, eine Stimmgabel schmieden lassen. Die Farbe des geschmiedeten Eisens hält die Mitte zwischen silberweiß und stahlgrau; die Schwere ist 7,5081.

Die so große Geschmeidigkeit des Eisens, ungeachtet der unverkennbaren Spuren von Schmelzung, und ungeachtet der erdigen Theile, die es enthält; das schwammige und ästige Gefüge; die nach

aussen ockerartige, nach innen schlackige Rinde, mit der es, (so wie die Sibirische, die Südamerikanische, die Aachensche Masse, und wahrscheinlich noch andere, wo man es zu bemerken mag unterlassen haben) umgeben war; der isolirte Fundort an einer Stelle, wo keine Eisenwerke in der Nähe waren, u. s. w. zeigen ganz offenbar, daß diese Masse kein gewöhnliches Schmelzungsproduct ist, sondern daß sie entweder meteorischen Ursprungs, oder sonst von der Natur auf einem uns ganz unbekannten Wege gebildet seyn müsse.

BEILAGE I.

Chronologisches Verzeichniss *der* *herabgefallenen Stein- und Eisenmassen;* von E. F. F. CHLADNI.

Gegenwärtiges Verzeichniss, wenn auch hier und da noch etwas möchte hinzuzufügen seyn, ist doch wenigstens vollständiger, als die, welche von mir oder von Andern bisher sind geliefert worden. Viele sonst unrichtig angegebene Data habe ich nach den Angaben gleichzeitiger Schriftsteller berichtigt, und diesen überhaupt immer mehr Glauben beigemessen, als spätern Citationen, wo öfters einer die Irrthümer des andern nachgeschrieben hat, ohne die ersten Quellen nachzusehn. Ich lasse absichtlich manche gar zu unbestimmten Nachrichten weg, wie auch manche Ereignisse, die nicht hieher gehören, und die Lzarn und Andere nach ihm aus Vorurtheil für den atmosphärischen Ursprung mit aufgenommen haben, z. B. Schwefelregen (der nichts anders, als Blüthenstaub war), Sandregen (durch Wirbelwinde herbeigeführt), Niederfälle einer schleimigen Substanz, (vielleicht Auswürfe von Insekten oder Vögeln, oder tremella nostoc, die man zufällig da gefunden hat, wo man glaubte, daß etwas niedergefallen seyn könnte), u. s. w.

Viele von den Alten als heilig angesehenen Steine, welche baetylia genannt wurden, und nach Münter, Biot, Hager und Andern Meteorsteine waren, führe ich nicht besonders an. Es scheint dahin auch der schwarze Stein in der Caaba zu Mecca

2 · Chladni's chronolog. Verzeichnisse

zu gehören, welcher auch vom Himmel gefallen seyn soll, nach *Bremond* in seiner *description de l'Egypte, livre I. chap. 29*, u. *Maracci prodromus Alcorani, p. 30*.

I. Niederfälle von Stein- und Eisenmassen vor unserer Zeitrechnung.

Die Nachrichten von den in China gefallenen Steinen sind aus dem ersten Bande der *Reise nach China von de Guignes* entlehnt. Er hat sie aus dem *Schu-King* und andern alten Chinesischen Werken ausgezogen, in welchen man die astronomischen und meteorologischen Ereignisse mit der größten Sorgfalt niedergeschrieben hat.

Eine der ältesten fabelhaften Nachrichten, bei der aber doch wahrscheinlich ein Niederfallen von Steinen zum Grunde liegt, ist die in *Strabonis Geographia, lib. IV.*, von dem Steinregen, welchen Jupiter seinem Sohne Hercules in den campo lapideo bei Marseille zu Hülfe gegen seine Feinde geschickt haben soll. Der Ort von welchem Strabo redet, ist wahrscheinlich nichts anders, als die steinige Ebene, le Cran genannt, wo nach dem *Dictionnaire d'Epikrain Chambers, article-pluie*, noch eine Tradition von niedergefallenen Steinen vorhanden seyn soll.

Wenn im *Buche Josua X. 11*. gesagt wird, daß Steine gefallen sind, die viele Menschen getödtet haben, so scheint dieses nach verschiedenen Auslegungen nicht vom Hagel, sondern von wirklichen Steinen zu verstehen zu seyn.

Unter dem Tullus Hostilius sind nach *Livius I. 31*, Steine auf dem Albanischen Berge gefallen. Da dieses Niederfallen mit einem von Winde getriebenen Hagel verglichen wird, und Senatoren hinausgegangen sind, um die Wirklichkeit der Sache zu untersuchen, so folgt, daß es kein Hagel, sondern ein Niederfallen von Meteorsteinen müsse gewesen seyn.

644 Jahre vor unserer Zeitrechnung fielen in China, 5 Steine in der Provinz Song.

Als die Armee des Xerxes den Tempel zu Delphi plündern wollte, fielen Steine auf sie, daß sie flohen, nach *Diodor, Sic. lib. XI*.

der herabgefallenen Stein- u. Eisenmassen. 3

462 Jahre vor unserer Zeitrechnung fiel ein großer Stein bei Aegos-Potamos in Thracien, nach *Plutarch im Leben Ly-sanders*, und *Plin. Hist. nat. II. 58*.

211. . . ein Stein in China. Es wird gesagt: ein Stern fiel auf die Erde, und verwandelte sich in Stein. Man grub auf dem Steine eine Inschrift ein, welche den Tod des Kaisers Tschü-Hoang-ti (welcher auch durch den Befehl, alle Bücher zu verbrennen, berüchtigt ist) vorhersagte, worauf dieser den Stein zerbrechen, und alle Einwohner des Ortes, wo er sich befand, umbringen ließ.

192, ein Stein in China.

178, oder, nach Erbauung von Rom 575, ist ein Stein in agro Crustumino in den See des Mars gefallen nach *Liv. XLI. 9*. Mehrere von Livius und von dem leichtgläubigen Julius Obsequens erwähnte Steinregen führe ich nicht an, weil man nicht wissen kann, ob es nicht bloß ein Hagel gewesen ist, wie denn auch viele neuen Chronikenschreiber sich auch öfters bei einem Hagel der Worte: Steine, oder Kiesel, bedient haben.

89, zwei Steine in China, bei Yong; man hörte das Geräusch 20 Meilen weit, der Himmel war heiter.

56, ein Jahr, ehe Marc. Crassus von den Parthern getödtet ward, ist schwammiges Eisen in Lucanien gefallen. *Plin. Hist. nat. II. 58*.

Plinius redet auch von einem Steine, der in Vocontiorum agro, und einem, der bei Potidaea gefallen war, ingleichen von einem, der im Gymnasium zu Abydos aufbewahrt wurde.

58, sechs Steine in China, im Bezirk von Leang.

29, in China, 6 Steine bei Po, und zwei im Bezirk von Tsching-ting-fu.

22, acht Steine in China.

19, drei Steine in China.

22, ein Stein bei Tu-ku-an in China.

9, zwei Steine in China,

6, in China, 16 Steine im Bezirk von Ning-tschu und zwei bei Yu,

4 Chladni's chronolog. Verzeichniss

II. Stein- und Eisenmassen die nach dem Anfange unserer Zeitrechnung gefallen sind.

(Diejenigen, von denen der Verfasser etwas besitzt, sind mit einem Sternchen * bezeichnet.)

Im Jahre 452 sind drei grosse Steine in Thracien niedergefallen. *Marcellini Comitiss Chronicon.*

Im Jahre 648 ist zu Constantinopel ein glühender Stein wie ein feuriger Amboss (also wahrscheinlich eine Eisenmasse) herabgefallen, nach der *Chronik von Calonius Ghönneir* (eigentlich Nicolaus Höninger), S. 416. Wenn aber ebendasselbst von Steinen geredet wird, die im Jahre 823 in Burgund sollen gefallen seyn, so scheint dieses ein Hagel gewesen zu seyn, weil gesagt wird, es sey zugleich ein Stück Eis, 15 Schuh lang (!) herabgefallen. So auch scheint das, was in *Muratori script. rer. Ital. tom. I. p. 33*, von einem Steinregen in Italien im Jahre 649 gesagt wird, von einem Hagel zu verstehen zu seyn, weil er 7 Tage hinter einander gedauert haben soll.

Im Jahre 951, nach dem *Chronicon Urspergense*, oder 956 nach *Lycosthenes de prodigiis et ostentis*, oder, nach *Platina de vitis Pontificum*, zur Zeit des Papstes Johann XIII, also zwischen 965 und 972; ist ein grosser Stein in Italien (oder vielleicht bei Augsburg) gefallen. *Bibl. britann. Avril 1811.*

Avicenna redet von einer bei Lurgea (Lorge?) gefallenen Eisenmasse von 50 Pfund, und *Averrhoes, de meteor. cap. 2.* von einer bei Cordova in Spanien gefallenen Eisenmasse von 100 Pfund, aus der man Schwerter geschmiedet habe. *Gilberts Annalen der Physik, XVIII. S. 304.*

998, zu Magdeburg, zwei grosse Steine, einer in der Stadt, der andere nach der Elbe zu. *Spangenbergii Chron. Saxonicum*,

1136, zu Oldisleben in Thüringen ein Stein von der Grösse eines Menschenkopfes. *Spangenbergii Cronic. Saxonie.*

1164, am Pfingstfeste, ist Eisen im Meissnischen niedergefallen, nach *Georg. Fabricii rer. Misnic. lib. I. pag. 31.*

1249, am St. Annentage, Steine in der Gegend von Quedlinburg, Ballenstädt und Blankenburg. *Spangenbergii Chronic. Saxonie.*

der herabgefallenen Stein - u. Eisenmassen. 5

Zur Zeit des heil. Macarius, also im 13ten Jahrhunderte, soll zu Würzburg auf den Thurm des von ihm gestifteten Schottenklosters zu St. Jacob, ein Stein niedergefallen seyn, nach *Schottii physica curiosa, lib. XI. cap. 19.* In einer andern Nachricht wird dieser heil. Macarius mit einem gleiches Namens, der Patriarch in Jerusalem war, verwechselt, und behauptet er habe zu Jerusalem den Fall des Steins auf den Thurm seines Klosters in Würzburg gesehen. Den angeblich niedergefallenen und in der Kirche aufbewahrt gewesenen Stein habe ich gesehen; er ist nichts anders, als eine alte Streitaxt aus einer sehr harten Steinart, die mit Meteorsteinen gar keine Aehnlichkeit hat.

Eine noch fabelhaftere Nachricht, wahrscheinlich auch ungefähr aus dem 13ten Jahrhunderte, die aber doch zeigt, daß entweder ein Stein niedergefallen ist, oder wenigstens, daß solche Ereignisse damals nicht ganz unbekannt gewesen sind, findet sich in einem handschriftlichen griechischen Codex auf der Ambrosianischen Bibliothek zu Mailand, bezeichnet *B. num. 146.* Der Titel ist: *Ἐπιστολὴ τοῦ κυρίου ἡμῶν Ἰησοῦ χριστοῦ πρὸς τοῦ λίθου πέσοντος ἐξ οὐρανόυ.* Es wird da erzählt, der gefallene Stein sey klein, aber sehr schwer gewesen, so daß ihn niemand habe heben können. Endlich habe sich der Patriarch von Jerusalem mit großen Cerimonien genähert, und den Stein in zwei Stücke getheilt, und es habe sich darin ein von J. Christo eigenhändig geschriebener und von Gott dem Vater dictirter Brief gefunden, welcher Drohungen gegen die Ungläubigen und gegen die nicht Wohlthätigen enthalten hätte.

Zwischen 1251 und 1350 sind viele Steine bei Welikoi-Usting in Rußland niedergefallen. *Gilberts neue Annalen, I. S. 306.*

1304, am Römigiustage, sind bei Friedland viele Steine gefallen, die großen Schaden angerichtet haben, nach *Kranzii Saxonia*, und Andern. Da diese Schriftsteller den Ort Vredeland in Vandalia nennen, so läßt sich der Ort nicht bestimmen, da es mehrere dieses Namens giebt. *Spangenberg* sagt im *Chron. Saxonie.* es sey zu Friedberg an der Saale geschehen.

1438, viele schwammige Steine bei Roa, nicht weit von Burgos in Spanien. *Journ. de Phys. LX. Gilberts Annalen XXIV. S. 263.*

1491, den 22. März, sind zu Rivolta di Bassi bei Crema Steine gefallen. *Bonifacii Simonetae epistolae, lib. VI. epist. 45*

*) 1492, den 7. Novemb. zu Ensisheim, im Departement des Oberrheins, ein Stein über 260 Pfund schwer. Maximilian, damals römischer König, welcher zu der Zeit dort war, ließe eine Urkunde darüber abfassen, und der Kaiser Sigismund ließe den Stein in der Kirche zu Ensisheim aufbewahren, mit dem Verbote: nie etwas davon abzuschlagen. Zur Zeit der Revolution ward der Stein in die öffentliche Bibliothek zu Colmar gebracht, wo viele Stücke davon abgeschlagen wurden; das grösste davon 7 $\frac{1}{2}$ Kilogr. schwer, hat Fourcroy dem Naturalienkabinet im Jardin des Plantes zu Paris geschenkt. Endlich haben die Einwohner von Ensisheim einen Befehl ausgewirkt, den Stein ihrer Kirche wiederzugeben, wo ich ihn gesehen habe, linker Hand nicht weit vom Altare, etwa 10 oder 12 Schuh hoch, mit vielen Inschriften umgeben. Der Stein ist dunkelgrauer und dichter, als andere, er hat keine Rinde, wohl aber im Innern viele glänzende Facetten, die einer unvollendeten Bildung einer Rinde ähnlich sehen. *Gilberts Annal. XII. XV. XVIII.* In einigen Büchern ist die falsche Jahreszahl 1630 angegeben.

1496, den 26. oder 28. Januar, viele Steine zwischen Cessena und Bertinoro und zu Valdinoce in der Gegend von Forli. *Buriel, Vita di Catenia Sforza Riario, Duchessa d'Imola e di Forli, Vol. III. S. 638. Marcus Anton. Sabellias, histor. ab orbe condito, Ennead. X. lib. IX. Soldani in den Atti dell' Accademia di Siena, tom. IX.*

1511, den 4. Sept. bei Crema nicht weit vom Flusse Adda, viele Steine, nach einer Tag für Tag niedergeschriebenen Chronik in der Ambrosianischen Bibliothek zu Mailand, *Istoria di Milano, von Giovanni Andrea del Prato. Opusculi scelti da Carlo Amoretti, Tom. XXII. p. 61.* Cardanus und einige Andere sagen, es sey 1510 oder 1520 geschehen.

1525, den 28. oder 29. Junius, hat ein in der Citadelle zu Mailand niedergefallener Stein ein Pulvermagazin in Brand ge-

der Herabgefallenen Stein- u. Eisenmassen. 7

steckt. *Giulio Cesare de Solis, origine di molte città, Milano 1590. Verri Istoria di Milano, tom. II. p. 181.* Die Umstände zeigen, daß es kein Blitz, sondern die Folge einer Feuerkugel gewesen ist.

Zwischen 1540 und 1550 ist eine große Eisenmasse im Walde bei Neuhof, (zwischen Leipzig und Grimma) gefallen. *Albini Meißnische Berg-Chronik, S. 139.* Johnston, Alberti und einige Andere haben den Namen Neuhof in Neuholm umgeändert, und viele Neuere haben ihnen diesen Irrthum nachgeschrieben.

In Neuspanien sind Steine in einer großen Ebene zwischen Cicnic und Quivira gefallen, nach *Cardanus de varietate rerum, p. 99*, und *Mercati metallothea Vaticana, p. 249.*

1548, den 6. Nov. bei Mansfeld in Thüringen, eine schwärzliche Masse. *Spangenbergii Chronic. Saxonica.*

1552, den 19. May, in der Gegend von Schleusingen, fielen sehr viele Steine, die das Lieblingspferd des Grafen von Schwarzburg getödtet, seinen Leibarzt am Fusse verwundet, und sonst vielen Schaden angetichtet haben. *Spangenbergii Chronic. Saxonica. Gilberts Annal. der Phys., XXIX. S. 376.* Daß es kein Hagel gewesen ist, erhellt daraus, weil Spangenberg, der zugegen war, dergleichen Steine mit nach Eisleben genommen hat.

1559, bei Miskoz in Siebenbürgen, 5 große Steine, oder, wegen der nicht schwarzen, sondern rostfarbenen Rinde, vielleicht Eisenmassen. Vier davon wurden in das kaiserl. Cabinet nach Wien gebracht, sie sind aber dort nicht mehr zu finden. *Nicolai Isthuanfii Historia Hungariae, lib. XX. fol. 394.*

1561, den 17. Mai hat bei Torgau eine Stein- oder Eisenmasse durch eine Windmühle geschlagen, nach *Conr. Gesner de fossilibus, fol. 62*, wo auch ein prope arcem Juliam, und ein in dem Dorfe Siplitz bei Torgau gefallener erwähnt wird. *De Boot gemmarum et lapidum historia, lib. I. cap. 261.*

Zwischen 1560 und 1570 ist an mehreren Orten in Piemont Eisen niedergefallen. *Mercati metallothea Vaticana. Scaliger de subtilitate exerc. 323* sagt, er habe selbst ein Stück davon in den Händen gehabt.

Kircher in *Mund. subterr.* und *Scheuchzer* in seiner *Naturgeschichte der Schweiz*, reden von einem bei Lucern gefallenen Steine, welchen man einem fliegenden Drachen zugeschrieben hat. *Gilberts Annal.* XXIX. 378. Man hat ihn lange in Lucern aufbewahrt, er soll aber nicht mehr vorhanden seyn.

1564, den ersten März, oder, vielleicht 1546 den 7. Aug. sind Steine zwischen Mecheln und Brüssel gefallen. Einer von diesen Steinen, der dicht neben dem Grafen von Nassau niedergefallen war, ward zu Brüssel im Nassauischen Pallaste aufbewahrt; *Albrecht Dürer* sagt, er habe ihn gesehen, und ich fand in Abbildungen dieses Pallastes den Ort bezeichnet, wo er sich befand, auswendig neben einem Balcon im ersten Stock. Ich habe mich an Ort und Stelle vergeblich bemüht, ihn zu finden, da seitdem dieses Palais nebst andern Häusern abgebrannt, und der ganze Stadttheil nach einem andern Plane wieder aufgebaut, und der Stein verloren gegangen ist. *Gilberts Annal.* XXII. 381, und XXIX. 379.

1581, den 26. Jul. in Thüringen, ein Stein von 39 Pfund. *Binhards Thüringische Chronik*, S. 139.

1581, den 9. Jan., bei Castrovillari in Abruzzo, ein Stein von 33 Pfund. *Tomaso Casto, istoria di Napoli (Venezia 1613)* tom. III. p. 98. *Mercati metallothea Vaticana*, p. 248.

1583, den 2. März in Piemont, ein Stein. *Mercati metallothea Vaticana*, p. 248.

1591, den 9. Jun. bei Kunersdorf, große Steine. *Angelus* in *Annal. Marchiae*.

1596, zu Crevalcore, im Bezirk von Ferrara viele Steine. *Joh. Bened. Mittarelli bibliotheca codicum manuscriptorum monasterii St. Michaelis Venet.* 1779. append. column. 39.

1603, im Königreiche Valencia in Spanien, ein Stein mit metallischen Adern, nach den Nachrichten der Jesuiten in Coimbra zu der *Meteorologie des Aristoteles*. *Caesius* erwähnt ihn auch in seiner *Mineralogia*, lib. V. cap. I. §. 3.

1618, soll in Böhmen Metall (aes, also wahrscheinlich eine Eisenmasse) gefallen seyn, nach *Marcus Marci & Kronlund, Philos. vetus restituta*, p. 149.

der herabgefallenen Stein- u. Eisenmassen. 9

1620, welches richtiger scheint, als 1652, ist bei Lahore in Indien eine Eisenmasse von 5 Pfund gefallen; der König Jehan-
sir hat 2 Säbel, 1 Messer und 1 Dolch daraus schmieden, und
eine Urkunde darüber niederschreiben lassen. *Journal de phy-
ique, Germinal an. XI. Gilberts Annal. XVIII. S. 266 u. 339.*

1635, den 7. Jul. bei Calce im Nicentinischen, ein Stein.
*Valeria di Minerva, tom. VI. p. 206. Valisnieri Opere, tom.
I. p. 64.*

1636, den 6. März, zwischen Sagan und Dubrow in Schle-
ien, ein großer Stein. *Lucas Chronicon Silesiae, p. 2228.
Luvieri Geographia, p. 238.*

1637, den 29. Novemb. ein Stein von 38 Pfund auf dem Berge
aisien zwischen Guilleaumes und Pesne in der Provence. *Petri
assendi Physica, sect. III. membr. I. lib. 2. cap. 5. ed Flo-
ent. p. 83. ed. Lugdun. p. 96.* Verschiedene haben bei An-
führung des Gassendi das Datum verfälscht.

1643 oder 1644 sind einige harte Steine auf ein Schiff ge-
fallen, nach *Wurfbain* in der Beschreibung seiner Reise nach
Indien, in *Beckmann's Litteratur der älteren Reisebeschrei-
ungen, I. 7. p. 96.*

1647, am dritten Pfingstfeiertage, sind auf der Insel Falster
Steine gefallen. *Museum Wormianum, p. 76.* Dafs es zu der
Zeit eines Hagels geschehen ist, mag wohl nur zufällig und die
Folge eines zu derselben Zeit erschienenen Feuermeteors ge-
wesen seyn, da in andern Fällen ebendasselbe meistens bei hei-
ßem Himmel geschehen ist.

1647. zu Stolzenau in Westphalen einige Steine. *Gilberts
Annal. der Phys. XXIX. S. 215.*

Zwischen 1647 und 1654 ist eine Kugel von 8 Pfund, (wahr-
scheinlich eine Eisenmasse) auf ein Schiff im offenen Meere ge-
fallen, und hat zwei Menschen getödtet, nach *Olof Erichson
Villmann, in der Beschreibung seiner Reise nach Indien, in
Beckmanns Litteratur der ältern Reisebeschreibungen, II. 22.
p. 272.*

1650, den 6. Aug. zu Dordrecht, ein Stein, *Arnoldi Sen-
nerdi exercitationes physicae, p. 188. Gilberts Annal. XXIX.
p. 380.* Der Stein befand sich in der Sammlung des Dr. Bennet

in Leyden, welche nebst seinem Hause, seiner Bibliothek, u. s. w. durch die bekannte Pulverexplosion zerstört worden ist.

Ein zu Warschau, wahrscheinlich ungefähr um die Mitte desselben Jahrhunderts, gefallener Stein hat den Thurm eines Gefängnisses zerstört. *Petri Borelli hist. et observ. physico medicae*, 1676, Cent. 5. obs. 86.

1654, den 3. März, sind auf der Dänischen Insel Fünen viele Steine gefallen. *Thomae Bartholini historia motuum*, cent. IV. p. 339. *Gilberts Annal. XVIII.* S. 228. Einer von diesen Steinen war im Königl. Naturalienkabinet zu Kopenhagen aufbewahrt worden, ist aber verloren gegangen.

Eine fabelhafte Nachricht von Steinen, die 1667 zu Schiras in Persien auf das Haus der Frau des eben nicht sehr glaubwürdigen Pietro della Valle gefallen seyn sollen, findet sich in den *Gazo-phylacio linguae Persarum* des *P. Angelus de S. Joseph* (Amstel. 1684) S. 290 und 291. Es wird gesagt, 4 Tage lang wären Steine wie von unsichtbaren Händen geworfen worden, aber von Menschen und Gefäßen, ohne sie zu beschädigen, abgesprungen; endlich habe man durch Exorcismen und Gebete dem Unwesen ein Ende gemacht.

1668, den 18. oder 21. Junius, fielen sehr große Steine im Veronesischen. *Francesco Carli* in der *Galeria di Minerva*, tom. VI. p. 206. *Valisnieri opere*, tom. II. p. 66. *Montanari* in einem Aufsatze, der von *Soldani* in den *Opuscoli scelti da C. Amoretti*, tom. XIX. p. 42 angeführt ist. *Conversations tirées de l'Académie de M. Bourdelot, par Le Gallois, Paris*, 1672, obs. 5. Ich habe mich in Verona vergeblich bemüht, diese Steine zu sehen, oder etwas davon habhaft zu werden, da von den in einer Kirche aufbewahrt gewesenen Steinen und von den 300 und 200 Pfund schweren, die an die dortige Akademie geschickt wurden, gar nichts, und auch keine Erinnerung mehr vorhanden ist, und das einzige Stückchen, welches sich in der Sammlung von Moscardi befand, nach Paris gekommen ist, wo Vauquelin es analysirt hat. Einige Schriftsteller haben diesem Ereignisse ein falsches Datum gegeben.

1671, den 27. Febr. zwei Steine in der Ortenau in Schwaben. *Gilberts neue Annal. III.* S. 183.

der herabgefallenen Stein - u. Eisenmassen. II

1673, sind Steine in der Gegend von Dietling gefallen, wovon einiges sich in der Sammlung von Braxenhofer (wahrscheinlich in Strasburg) befand. *Memorie della società Colombaria Fiorentina, Vol. I. p. 114.*

1674, den 6. Octob. im Canton Glarus in der Schweiz zwei grofse Steine, nach *Scheuchzers Naturgeschichte der Schweiz.*

1677, den 26. Mai viele Steine zu Ermendorf bei Grossenhayn in Sachsen. Balduin, der die Sache so genau, als es damals zu verlangen war, untersucht hat, gibt davon Nachricht in den *Miscell. Nat. Curios. 1677, append. p. 247.* Das Ereignifs ist äusserst merkwürdig, weil diese Steine in allen Hinsichten von andern Meteorproducten scheinen verschieden gewesen zu seyn. Sie waren blaulichgrau, mit kleinen goldfarbigen Theilchen, ungefähr wie Berggrün, mit eingesprengtem Kupferkies; machten an den Wänden wo sie anschlugen, blaue Flecken, gaben auf dem Probirsteine einen goldfarbenen Strich, schmeckten wie Vitriol. Bei dem Ausglühen in einem Tiegel verflüchtigte sich der gröfste Theil, und es blieb eine weisse Asche übrig. Aus den Auflösungen in Säuren ward durch Eisen Kupfer niedergeschlagen. Ein mit der Auflösung getränktes Papier brannte mit einer grünen Flamme. Mit eben soviel Borax geschmolzen, gab die Masse ein grünlich - gelbes Glas u. s. w.

1678, den 26. Febr. soll bei Frankfurt, zu Sachsenhausen am Affenthore, Feuer vom Himmel gefallen seyn und auf der Erde noch eine Viertelstunde lang geglimmt und gedampft haben, nach *Lerswers Chronik von Frankfurt, II. Th. S. 763.* Es ist Schade, dafs man die gefallene Masse nicht besser untersucht hat.

1697, den 13. Januar, sind Steine bei Siena an einem Orte, Namens Pentolina, gefallen, nach *Soldani* in den *Atti dell' Accademia di Siena, tom. IX.*

1698, bei Waltring im Canton Bern, ein Stein, nach *Scheuchzers Naturgeschichte der Schweiz, p. II. ad ann. 1706. S. 75.* Der Stein war auf der Bibliothek zu Bern aufbewahrt worden, ist aber verloren gegangen; ich habe mich an Ort und Stelle vergeblich darnach erkundigt.

In einem nicht angegebenen Jahre ebendesselben Jahrhunderts hat ein in dem Kloster von Santa Maria della Pace zu Mailand, (das jetzt eine Baumwollenzeugfabrik ist), gefallener kleiner Stein einen Franciscaner getödtet. Er war in der Sammlung von Settala aufbewahrt worden, die hernach an die Ambrosianische Bibliothek gekommen ist; er ist aber verloren gegangen, und ich habe mich selbst vergeblich bemüht, ihn unter einer Menge von Steinen wieder aufzufinden, habe aber nichts einem Meteorsteine ähnliches gesehen. Nachrichten davon finden sich im *Museo Settaliano, descritto in Latino da Paolo Maria Terzago ed in Italiano da Francesco Pietro Scarabelli. cap. 17.* Der italiänische Verfasser vermuthet, daß dergleichen Steine von Mondvulkanen auf unsere Erde geschleudert seyn möchten. *Nuova scelta d'opuscoli da Carlo Amoretti, tom. II. p. 65.*

Einige Jahre vor 1700 ist ein Stein bei Copinsha, einer von den Orcadischen Inseln, auf ein Schiff gefallen. *Account of the Islands of Orkney by James Wallace, Lond. 1700. chap. I. p. 3.*

1706, den 7. Jun. ein Stein bei Larissa in Griechenland. *Voyage de Paul Lucas, tom. I. Gilberts Annal. XV. 315.*

1723, den 22. Juni viele Steine bei Pleskowitz in Böhmen. *Bepling de pluvia lapidea. Breslauer Sammlungen, XXXI. S. 44. Gilberts Annal. XVIII. S. 291.*

1743, einige Steine bei Lowositz in Böhmen. *Bepling de pluvia lapidea.*

1750, am St. Peterstage ein großer Stein bei Niort in der Normandie, nach Lalande im *Journ. de Phys. LV. 451. Gilberts Annal. XIII. S. 345.*

Der Merkur vom Jahre 1751. redet von einem bei Constanz gefallenen Steine, nach Soldani in den *Atti dell'Accademia di Siena, tom. IX.*

1751, den 26. Mai, bei Hradschina, im Agramer Comitatz in Croatien, zwei Eisenmassen, eine von 71 die andere von 16 Pfund. Die größte dieser Massen befindet sich im kaiserl. Naturalienkabinet zu Wien, wo ich sie gesehen habe, nebst der vom Bischöfl. Consistorium zu Agram darüber abgefaßten Urkunde. Das Eisen, welches ganz dicht aber geschmeidig ist,

der herabgefallenen Stein- u. Eisenmassen. 13

enthält Nickel nach Klaproths Analyse. Die flache Gestalt, mit wellenförmigen Unebenheiten, zeigen offenbar, daß die Masse in einem geschmolzenen Zustande war. *Stütz, im ersten Bande des Journ. der Bergbaukunde. Gilberts Annal. XIII. S. 339. XVIII. S. 279. Journ. für Chemie, I. 1.*

1753, den 3. Jul. viele Steine bei Tabor in Böhmen. *Beping de pluvia lapidea.*

1753, im September, zwei Steine bei Laponas in Bresse, nach Lalande im *Journ. de Phys. LV. 451. Gilberts Annal. XIII. S. 345.*

1755, im Jul. ein Stein von 9 Pfund bei Terranova in Cambrien. *Domenico Fata, Memoria sulla pioggia di pietre nella campagna Sanese, Napoli 1794, S. 14. Gilberts Annal, VI. 1. 157. Bibliothèque britann. XXV. p. 244.*

1766, in der Mitte des Julius, bei Alboreto, nicht weit von Modena, ein Stein. *Troili ragionamento della caduta di un sasso. Modena 1766.* (Ein angeblich den 15. August desselben Jahres bei Novellara gefallener Stein scheint nichts weiter, als eine durch den Blitz bewirkte Verglasung gewesen zu seyn.)

*) 1768, den 13. Septemb. ein Stein von 7 1/2 Pfund, bei Lucé in Maine, einer bei Aire in Artois und einer in Cotentin gefallen, scheinen von demselben Meteor zu seyn, welches nicht unwahrscheinlich ist, da man mehrere Beispiele hat, daß ein solches Meteor mehr als eine Explosion gemacht hat. Nachrichten von dem Abbé Bachelay und Andern finden sich in den *Mém. de l'Academ. de Paris, 1769. Gilberts Annal. XIII. 9. 293 u. 330. XV. S. 318.*

*) 1768, den 20. Novemb. bei Maurkirchen in Baiern ein Stein von 38 Pfund, analysirt von Maximus Imhof. *Voigts Magazin, VII. S. 3. Gilberts Annal. XV. S. 316 u. XVIII. S. 328.*

1773, den 17. November, ein Stein bei Sixena in Arragon. Er ist dem 1790 bei Barbaton gefallenen sehr ähnlich. *Journ. de Phys. LX. 185. Gilberts Annal, XXIV. 261.-*

1775, den 19. Sept. bei Rodach im Coburgischen, ein Stein, der sich im Naturalienkabinet des Herzogs von Coburg befindet. *Gilberts Annal. XXIII. S. 93.*

14 Chladni's chronolog. Verzeichniss

1775 oder 1776, bei Obrutoza in Pohlen (in Volhynien) einige Steine. *Gilberts neue Annal. I. S. 306.*

1776 oder 1777 im Jan. oder Febr., Steine bei Fabbriano, nach *Soldani* in den *Atti dell'Accademia di Siena, tom. IX.*

1779, Steine bei Pehiswood in Irland. *Gentlemans Magazine, September 1796.*

1782, hat eine bei Turin auf den Hügel, wo der Weinberg der Königin war, gefallene Feuerkugel ein großes Loch in die Erde gemacht; einige Monate darauf grub man nach und fand in der Tiefe von 8 Fufs eine weifsliche Masse. *Biblioth. britann. XXV. 291. Nuova scelta d'Opuscoli da Carlo Amoretti, I. p. 49. Tata sulla pioggia di pietre, p. 30.*

1785, den 19. Febr. einige Steine im Eichstädtischen. *Annalen der Berg- und Hüttenkunde von Bar. v. Moll, III. 2. Gilberts Annal. XIII. 338.*

1787, den 1. Octob., Steine im Charkow'schen in Russland, *Gilberts Annal. XXIX. 213. und Neue Annalen, I. 312.*

*) 1790, den 24. Jul. sind bei Barbotan, Julian, Creon etc. zwischen Roquefort (Dép. des Landes), Mézin (Dép. du Lot et Garonne) und Eause (Dép. du Gers) sehr viele Steine gefallen. *Biblioth. britann. XX. 85. Décade philosophique, littéraire et politique, num. 67. Gilberts Annal. XIII. XV. XVIII.* Die Steine enthalten mehr gediegenes und oxydirtes Eisen, als viele Andere. Einige Schriftsteller haben diesem Ereignisse ein falsches Datum gegeben.

1791, den 17. Mai, einige Steine bei Castel Berardenga in Toskana, nach *Soldani* in den *Atti dell'Accademia di Siena, tom. IX.*

1794, den 16. Jun. sehr bekannter Fall vieler Steine bei Siena, von *Soldani* und Andern beschrieben.

1795, den 13. Decemb. bei Woldcottage in Yorkshire ein Stein von 56 Pfund. *Gilberts Annal. XIII. XIV. XV.*

1796, den 4. Jan., ein großer Stein bei Belaja Zerkwa im südlichen Russland. *Gilberts Neue Annal. I. 307. Voigts Magazin. VIII. 1.*

der herabgefallenen Stein- u. Eisenmassen. 15

1796, den 19. Febr. in Portugal, ein Stein von 10 Pfund.
*outhey's lettres written during a short residence in Spain
and Portugal, p. 239. Gilberts Annal. XIII. 293.*

*) 1796, den 8. oder 12, oder 17. März bei Sales, nicht weit
von Villefranche im Rhonedepartement, ein Stein von 20 Pfund.
*Biblioth. britann. XX. S. 371. XXXII. S. 113 u. 218. Gilberts
Annal. XV. XVI. XVIII.*

1798, den 19. December, Steine bei Benares in Bengalen.
*Biblioth. britann. XLVI. S. 96. Reise des Lord Valentia.
Gilberts Annal. XIII. XV. XVIII.*

*) 1803, den 26. April, sind bekanntermassen ungefähr 2000
bis 3000 Steine bei l'Aigle, in Ornedepartement gefallen, wor-
über Biot an Ort und Stelle Untersuchungen angestellt hat.

1803, den 4. Jul. hat die über dem Gasthof zum weissen
Schiff zu Easo-Norton gefallene Masse einer Feuerkugel die
Fenster und die Küche zerstört. *Philos. Magazine, Jul. 1803.
Biblioth. britann. XXVI. S. 385.*

1803, den 8. October, bei Apt in der Provence, ein Stein
von 7 Pfund, der sich zu Paris im Naturalienkabinet des Jar-
din des plantes befindet. *Gilberts Annal. XVI. S. 72. XVIII.
290 u. 321.*

*) 1803. den 18. Decemb. zu Mässing, nicht weit von Eg-
genfelde in Baiern, ein Stein von $3 \frac{1}{4}$ Pfund. *Voigts Maga-
zin, VII. 3. Gilberts Annal. XVIII. 330.*

1804, den 5. April, ein Stein bei Glasgow in Schottland.
Gilberts Annal. XXIV. 369.

1805, den 15. März, ein Stein bei Doroninsk im Irkutski-
schen Gouvernement in Sibirien. *Gilberts Annal. XXIX. 212.
Feue Annal. von Gilbert, I. 308.*

1805, im Junius, fielen Steine zu Constantinopel. *Journal
des mines, fevries 1808.*

*) 1806, den 15. März, einige Steine bei Alais und Valence
in südlichen Frankreich. Sie sind schwärzlicher und zerreibli-
cher, als andere Meteorsteine, und enthalten ausser den ge-
wöhnlichen Bestandtheilen auch Kohlenstoff. *Gilberts Annal.
XXIV. 189. Biblioth. britann. XXXII. Nuova scelta d'Opus-
coli da Carlo Amoretti, II. p. 63.*

16 Chladni's chronolog. Verzeichniß

1807, den 27. Jun. ein Stein von 160 Pfund, bei Timochin in Rußland, im Smolenskischen Gouvernement. *Gilberts Annal.* XXVI. 238. XXIX. 213. *Neue Annal.* III. 203.

*) 1807, den 14. December, viele Steine bei Weston, in Connecticut in Nordamerika. *Gilberts Annalen*, XXIX. 352. *Journ. de phys.* Juin 1819.

*) 1808, den 19. April, in der Gegend von Borgo San Donnino nicht weit von Parma, einige Steine, worüber Guidotti und Sgagnoni Berichte bekannt gemacht haben. *Gilberts Annal.* XXIX. 209.

*) 1808, den 22. Mai, bei Stannern in Mähren, viele Steine, welche sehr wenig, oder vielleicht gar keinen Nickel enthalten. *Gilberts Annal.* XXVIII. 491. XXIX. 205 u. 209. *Neue Annal.* I. S. 1 u. 26. *Annales de chimie*, Juin 1809.

1808, den 3. Septemb. bei Lissa in Böhmen, einige Steine, *Gilberts Annal.* XXX. 358. *Neue Annalen.* II, 125.

1809, den 17. Jun. bei Nordamerika zwischen Blockisland und St. Bart, ein Stein auf ein Schiff, und mehrere ins Meer. *Biblioth. britann.* Octobre 1811. S. 164.

1810, den 4. Januar, ein Stein in Nord-Carolina, der sich magnetisch zeigt. *Bibl. brit.* Octobr. 1811. S. 166.

1810, den 23. Novemb. in der Gegend von Charouille bei Orleans, drei Steine. *Biblioth. britann.* XLVI. S. 94. *Journ. de physiq.* Decemb. 1810.

1811, im März, ein Stein von 15 Pfund, im Gouvernement von Tschernigow in Rußland, nicht weit von Pultawa, nach mehreren öffentlichen Nachrichten.

1811, den 18. Jul. bei Berlanguillas in Spanien, auf dem Wege von Aranda nach Roa einige Steine. *Biblioth. britann.* Octob. 1811. S. 162.

Unter diesen so vielen Beispielen von herabgefallenen Massen sind nur wenige, wo Gedicgeneisen den Hauptbestandtheil ausmacht, und seit dem Falle zweier Eisenmassen bei Agram im Jahre 1751. sind immer nur Niederfälle von Meteorsteinen beobachtet worden, in welchen das Gedicgeneisen nur in geringer Quantität vorhanden war. Aber bei noch mehreren hier und da gefundenen Gedicgeneisenmassen lassen verschiedene

Umstände, z. B. die Geschmeidigkeit des Eisens, ohngeachtet der sichtbaren Spuren von Schmelzung, der Nickelgehalt, die Rinde, mit welcher sie umgeben waren, das isolirte Vorkommen u. s. w. auch mit großer Wahrscheinlichkeit vermuthen, daß sie in frühern Zeiten herabgefallen seyn mögen. Hieher gehören folgende :

*) Die von Pallas in Sibirien zwischen Krasnojarsk und Abakansk entdeckte Masse 1600 Pfund schwer, welche eigentlich unter diejenigen Massen kann gerechnet werden, wo man das Niederfallen beobachtet hat, da die Einwohner sie nicht weglassen wollten, weil sie ihr einen solchen Ursprung zuschreiben. Ich habe in meiner zu Leipzig 1794 erschienenen Schrift zuerst gesagt, daß sie wirklich herabgefallen ist und späterhin hat sich durch chemische Analysen die Uebereinkunft mit andern meteorischen Massen gezeigt, wie denn auch der alle zelligen Zwischenräume des Eisens ausfüllende Olivin, ohngeachtet er von der Steinart der Meteorsteine so sehr verschieden scheint, doch ganz eben dieselben Bestandtheile enthält.

Die am Senegal im Sande sich befindenden großen Eisenmassen wovon besonders Golberry (*Voyage en Afrique, tom. II. chap. 7.*) Nachricht gibt.

*) Die in Südamerika von Don Rubin de Celis im Bezirk von St. Jago del Estero bei Otumpa gefundene Masse ungefähr 300 Zentner schwer. Die drei kleinen Stücke, welche Hr. de Drée in Paris besaß, und wovon er mir eins gegeben hat, zeigen ein etwas schwammiges, und, da wo sie mit dem Meißel zusammengedrückt sind, blättriges Gefüge, an dessen Biegungen die große Geschmeidigkeit des Eisens sichtbar ist. Unter dem Mikroskope zeigen sich, nach der Versicherung des Herrn de Drée, einige kleine, dem Olivin der Pallasischen Masse ähnlichen Theilchen, wovon ich aber an meinem Stücke nichts bemerken kann,

*) Die von Hrn. v. Humboldt in seinem *Essai sur la statistique de la Nouvelle Espagne, chap. 8. p. 293* erwähnte Masse, welche sich in Mexico, in der Gegend von Durango befindet, und ungefähr 400 Zentner schwer seyn mag. Die

Stücke, welche ich gesehen habe, waren theils dicht, theils von etwas schwammigen und faserigen Gefüge; letzteres allem Ansehn nach durch Zusammendrückung bei dem Abmeißeln.

*) Eine am Vorgebürge der guten Hoffnung im Distrikt von Graaf-Reynet gefundene Masse, welche der vormalige Generalprocurator de Mist dem Naturalienkabinet der Batavischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Haarlem geschenkt hat. Sie kann etwa 100 Pfund wiegen, scheint aber ein Theil einer größern Masse gewesen zu seyn, von der vorher mehrere Stücke abgeschlagen, und theils von den Hottentotten verschmiedet, theils vom Obersten Prehn und Andern nach England u. s. w. gebracht worden sind. Sie hat in Ansehung der abgeplatteten wie hingegossenen Gestalt, der wellenförmigen Unebenheiten, der Oberfläche, und der Beschaffenheit des Eisens, welches ganz dicht, wie gegossen Eisen, aber sehr geschmeidig ist, die vollkommenste Aehnlichkeit mit der bei Agram 1751 gefallenen Eisenmasse. *Naturkundige Verhandelingen van de Bataafsche Maatsch. te Haarlem, II. 2. Voigts Magazin für Naturkunde, X. 1.*

Alle diese Massen sind chemisch untersucht, die folgenden aber noch nicht.

Eine zu Aachen (nicht zu Aken im Magdeburgischen) vom hiesigen Hofrath und Leibarzt Löber 1761 oder 1762 gefundene Masse etwa 15000 bis 17000 Pfund schwer.

Eine Masse, die der Bergrath Sonnenschmidt, in der Stadt Zacatecas in Mexiko entdeckt hat, etwa 1800 Pfund schwer. Nachrichten davon finden sich im *Essai sur la statistique de la Nouvelle Espagne par M. de Humboldt, chap. 8. p. 293* und in Sonnenschmidts Beschreibung der Mexikanischen Bergwerke.

Die von Bougainville am Plataflusse unter 32°, 10' der Breite, und 51°, 50' der Länge, vom Meridian von Cadix an gerechnet, gesehene Masse, etwa 100000 Pfund schwer, welche im *Lehrbuche der Mineralogie von Reuß, 5. Th. 1. Bd. S. 480* erwähnt ist.

*) Vielleicht auch die von mir weitläufiger beschriebene Gediogeneisenmasse, ungefähr 300 Pfund schwer, welche auf der Collina di Brianza im Mailändischen ist gefunden worden, und in Ansehung der Geschmeidigkeit des Eisens, des schwammigen und ästigen Gefüges, der auswendig ockerartigen, nach innen schlackigen Rinde, des isolirten Fundortes u. s. w. mehreren jetzt erwähnten Massen ähnlich ist.

Weitere Nachrichten über verschiedene meteorische und nicht meteorische Eisenmassen finden sich in der Schrift von *Pötzsch über das Vorkommen des gediegenen Eisens, Dresd. 1804. 8.* in dem *Lehrbuche der Mineralogie von Reufs*, und in dem *Journ. für Chemie, I. 1.*

Nachschreiben d. H.

Ueber einige hier erwähnte neuere Steinfälle ist in der bibl. britann. Oct. 1811. folgendes zu lesen:

I.

Burgos, d. 18. Jul. 1811.

*An Hrn. Cuvier, Secretär der ersten Classe
des Instituts.*

Eine Erscheinung, die eben bei dem Dorfe *Berlanguillas* auf dem Wege von *Aranda* nach *Roa* sich ereignete, glaub' ich Ihnen umständlich mittheilen zu müssen.

Am 8. Jul., Abends um 8 Uhr, bei heiterem Wetter und wolkenlosem Himmel hörte man einen Knall vergleichbar einem starken Kanonenschuss, drei ähnliche alsdann und einen vierten, ohngefähr eine Minute anhaltenden, der wie Flintenfeuer tönte. Mehrere Landleute, die im Feld arbeiteten, unbeweglich Anfangs vor Erstaunen, hörten alsobald ein Pfeifen wie von einer Kanonenkugel, und sahen etwas herabfallen, ihnen unerkennlich, was einen Staubwirbel aufregte. Ein Hund, der bei ihnen war, lief hin und fing an herumzuscharren; sie thaten dies hier selbst und fanden in der Tiefe von 8 Zollen einen brennenden Stein mit einer glühend heißen Erde umgeben; zwei oder drei andere waren ebenfalls etwa in 60 Fuß Entfernung gefallen. Die Landleute wollen auch in der Luft eine ausgezeichnete Trübe wahrgenommen haben, welche ich für Rauch halte bei der Verpuffung.

Der Befehlshaber von *Aranda*, der mir das Ereigniß berichtete und der von *Cachabon*, sieben Stunden vom Orte jenes

Ereignisses, hörten die drei Kanonenschüsse, das Reihenschloß und vorzüglich das Pfeifen der Kugel. Sie sandten auf alle Punkte Späher aus, welche die Anhöhen rings von den Einwohnern besetzt fanden in Erwartung ein Treffen zu schauen; und bei ihrer Ankunft zu *Berlanguillas* theilte ihnen der Alcade das hier Erzählte mit so wie zwei von den Steinen, an Farbe sich vollkommen gleiche.

Ich glaubte, daß dieses außerordentliche Ereigniß und vorzüglich die begleitenden Nebenumstände die Aufmerksamkeit der Gesellschaftsmitglieder erregen möchten und sende Ihnen zugleich den größten der beiden mir übergebenen Steine. Ich schliesse u. s. w.

Graf Dorsenne,
Divisionsgeneral u. s. w.

II.

(*Aus dem „medical Repository de New - York 1810“*).

Die Wahrheit folgender Mittheilung verbürgt der Schiffhauptmann *Gatewood*.

Am 17. Jun. 1809. reisete ich von Block-Island nach St. Bart. Wir fuhren OSO durch einen ziemlich starken Südwind. Der Himmel war bedeckt und stürmisch; es regnete und man nahm von Zeit zu Zeit lebhafte Blitze wahr, begleitet von heftigen Donnerschlägen; das Meer war ungestüm. Nach drei Tagen der Fahrt in der Breite $30^{\circ} 58'$ N. und Länge $70^{\circ} 25'$ W. um 11 Uhr Abends hörte man einen heftigen Schall zweimal deutlich wiederholt, ziemlich einem Pistolenschuß vergleichbar.

Wenige Minuten nachher trennte sich im Zenith das Gewölke, unter Regenbogengestalt, und zugleich fiel ein Stein auf das Verdeck und andere hörte man ins Wasser fallen in einem Abstände, den ich 12 Fuß schätzen möchte. Fünf bis sechs Secunden nachher senkte sich der Regenbogen gegen den Horizont. Ich vermute nach der Menge der Steine, die ich ins Wasser fallen hörte, daß das Fahrzeug und das Geräth wesentlich würden

22 Neuerdings gefallene Meteorsteine.

gelitten haben, wenn sie auf uns gefallen wären. Den auf das Verdeck gefallenen bewahrt' ich auf. Er wiegt mehr als 6 Unzen, hat Eisenfarbe und scheint kupferhaltig. Mehr Unterrichtete als ich mögen entscheiden, ob dieser Stein aus dem Grunde des Meers durch eine Wasserhose erhoben wurde, die wir in einigem Abstände hinter dem Schiffe sich brechen sahen. Die Witterung blieb voll von Regen, Donner und Blitzen und das Meer sehr unruhig. Der Schiffshauptmann *Gatewood* wird mit Vergnügen den Stein denen vorzeigen, die ihn zu sehen wünschen.

III.

*Auszug eines Briefes des Bischoffes Madison an
Hrn. Girardin in Richmond aus Williamsburg d. 27. Novemb. 1810. (Aus dem Medical Repository de New-York 1811.)*

„Ich erhielt neulich den während des letzten Januarmonats in Nord-Carolina gefallenen Meteorstein. Er gleicht im Aeussern den Europäischen Meteorsteinen und denen 1808 in Connecticut gefallenen, deren umständliche Beschreibung man im letzten Band der Amerikanischen *Philos. Trans.* findet. Aber dieser Stein hat eine Eigenthümlichkeit, welche ich bei keinem andern bemerkt fand. Nicht blos zieht er den Magnet an und wird von ihm angezogen, sondern er ist selbst ein wirklicher Magnet, denn er hat deutliche Nord- und Süd-Pole und folglich auch die andern Eigenschaften eines Magnets, obgleich in einem schwachen Grade, wie auch mehrere andere natürliche Magnete. Dieser Umstand scheint der Annahme günstig, daß diese Steine irdische Gebilde sind.“

Anmerk. des Herausgeb.

v. Arnim hat meines Wissens schon den Magnetismus bei Meteorsteinen wahrgenommen. Jener Stein scheint ihn aber in ausgezeichnetem Grade zu besitzen, so wie auch in Hinsicht auf chemische Natur in den verschiedenen Steinen bald dieser bald jener Bestandtheil mehr hervortritt.

Der Leser wird sich übrigens hiebei mit Vergnügen an *Ritters* interessante Bemerkung über Meteorsteine erinnern. Er sagte in *Cehlens N. Journ. der Ch.* 1805. Bd. 5. Heft 4. S. 597. „Warum ich gerade beim *Chromium* so scharf nach Magnetismus frage, ist, weil es sich nach *Lowitz*, auch in den Meteorsteinen findet, wo sonst nur magnetische Metalle vorzukommen pflegen. Selbst vom Manganes, was *Klaproth*, *Proust*, *Laugier* fanden, ist es so gut wie gewiß, daß es auch im absolut reinen Zustande noch vom Magnet beträchtlich werde angezogen werden. Da übrigens gewiß vom *Chromium* nur sehr wenig in diesen Massen vorkommt, so kann ich nicht umhin, die Bemerkung zu machen, wie die Metalle sich in den Meteorsteinen gerade in den nämlichen quantitativen Verhältnissen zu einander vorfinden, in welchen sie vom Magnet anziehbar „magnetisch“ sind: vom Eisen das mehreste, weniger vom Nickel, noch weniger vom Manganes nach den meisten Analysen, und höchst wahrscheinlich noch beträchtlich weniger vom *Chromium*.“

Sonach wäre also der Versuch zu empfehlen, die Bildung der Meteorsteine an magnetische und electrische Phänomene anzureihen. Die Feuerkugeln, von denen sie gewöhnlich begleitet sind, deuten ohnehin auf ein electrisches Phänomen, da auch schon einmal bei gewaltiger Electrisirung einer Leidner Flasche ein kleiner aufsteigender Feuerball wahrgenommen wurde, welche Erscheinung freilich noch nicht zum Versuch erhoben werden konnte (*S. Cavallo's* vollst. Abhandl. über Electricität. Der Uebers. 4. Aufl. Leipz. 1797. Bd. 2. S. 136). In der zweiten hier eben mitgetheilten Schiffernachricht wird auch die electrische Beschaffenheit der Atmosphäre herausgehoben und die Regenbogenscheinung beim Herabfallen des Steines (Nachts 11 Uhr) war sicherlich ein electrisches Phänomen. Denn bekanntlich nimmt man selbst bei dem electrischen Spiel mit der sogenannten Sonne Regenbogenfarben wahr, und auch an *v. Grotthufs* Versuche Bd. III. S. 129 ff. d. J. über farbige Erscheinung des electrischen Lichtes wäre vielleicht zu erinnern. Meinem die Mythen aller Völker scharfsinnig durchforschenden Collegen *Kanne* fiel als ich mich über diesen Gegenstand mit ihm unterhielt, sogleich die alte Mythe von den Donnerkeilen ein, welche höchst wahr-

scheinlich auf oftmaliger Beobachtung bei Donnerwettern herabfallender Steine entstand. Ich erinnerte mich auch in dieser Beziehung an eine von dem achtungswürdigen *Voigt* in seiner allgemein. Witterungslehre S. 11. angeführte interessante Beobachtung eines *bläulichen Pulvers*, das sich aus sehr starken electricischen Feuerbüscheln absonderte. Da ich hierüber von ihm nähere Auskunft wünschte: so bemerkte derselbe gefälligst in einem Briefe, daß ihm zwar dieser Versuch nicht mehr gelingen wolle, „Indefs, fügt er hinzu, gibt in jeder gewöhnlichen Blitzröhre (die bekanntlich aus zwei in einander gesteckten Glasröhren auf deren untersten die Metallscheibchen aufgeklebt sind) die Form der bei dem Durchschlagen der Funken entstehenden Pfauenäugähnlichen Flecke deutlich zu erkennen, daß, das Metalloxyd vorher im electricischen Funken aufgelöst war, daß es in seinem Niederschlage noch völlig die Form des Funkens selbst hat.“ — Ich füge dieser seiner Bemerkung noch bei, daß ohnehin die Ueberführungen verschiedener Stoffe von einem Pole der Voltaischen Säule zum andern unverkennbar zeigen, daß metallische und erdige Stoffe, wo nicht in Electricität geradezu aufgelöst, doch mindestens durch sie fortgerissen und während dieses Fortreissens gleichsam verschleiert werden können, entzogen hiedurch nämlich der Anziehungskraft chemischer Reagentien (die, was hier nicht zu übersehen, nach *Berthollets* Ansicht mit derjenigen der *Schwere* einerlei ist) bis zur Ausscheidung („Begeistung“ nach *Winterl*) durch entgegengesetzte Electricität.

Aus diesem Gesichtspuncte war übrigens der Magnetismus der Meteorsteine schon darum zu erwarten, weil bekanntlich Eisen, welches alle Meteorsteine enthalten, durch starke Electricität magnetisch gemacht werden kann.

A u s z u g
des
meteorologischen Tagebuchs

zu
S t. E m m e r a n
in
Regensburg.

September 1811.

Mo-
nats-
Tag.

Barometer.

	Stunde.	Maximum.	Stunde.	Minimum.	Medium.
1.	3 $\frac{1}{2}$ F.	27'' 1''', 67	4 A.	27'' 0'', 70	27'' 1''', 0
2.	10 A.	27 2, 49	5 F.	27 1, 57	27 2, 0
3.	11 F.	27 3, 23	3 F.	27 2, 53	27 2, 9
4.	9. 11 F.	27 3, 57	6 A.	27 2, 81	27 3, 2
5.	9 F.	27 3, 71	3 $\frac{1}{2}$ A.	27 3, 29	27 3, 5
6.	11 F.	27 4, 19	6 A.	27 3, 46	27 3, 8
7.	9 F.	27 3, 59	5 A.	27 3, 18	27 3, 2
8.	6 F.	27 3, 62	5 A.	27 2, 91	27 3, 5
9.	10 F. A.	27 4, 14	6 F.	27 3, 81	27 3, 8
10.	9 F.	27 4, 55	7 $\frac{1}{2}$ A.	27 3, 97	27 4, 0
11.	6 F.	27 3, 68	4 A.	27 2, 34	27 3, 0
12.	10 F.	27 3, 59	8 $\frac{1}{2}$ A.	27 2, 91	27 3, 2
13.	11 F.	27 3, 94	5 A.	27 2, 15	27 3, 4
14.	8 F.	27 2, 84	9 A.	27 1, 20	27 1, 8
15.	7 F.	27 1, 15	4 A.	27 0, 34	27 0, 8
16.	9 A.	27 1, 64	3 A.	27 1, 00	27 1, 3
17.	9 A.	27 1, 78	3 A.	27 1, 11	27 1, 5
18.	7 F.	27 2, 46	4 A.	27 1, 64	27 2, 0
19.	7 F.	27 2, 03	7 $\frac{1}{2}$ A.	27 0, 89	27 1, 4
20.	6 $\frac{1}{2}$ F.	26 11, 75	6 A.	26 9, 64	26 10, 2
21.	9 A.	26 10, 41	7 F.	26 9, 85	26 10, 5
22.	8 $\frac{1}{2}$ A.	26 11, 78	6 F.	26 10, 45	26 11, 8
23.	7 F.	26 11, 81	8 A.	26 10, 15	26 11, 0
24.	9 A.	26 9, 20	4 A.	26 8, 51	26 8, 7
25.	6 $\frac{1}{2}$ F.	26 8, 80	2 A.	26 7, 74	26 8, 3
26.	8 A.	26 10, 24	6 F.	26 9, 61	26 9, 9
27.	8 A.	26 8, 95	2 $\frac{1}{2}$ A.	26 7, 91	26 8, 0
28.	6 F.	26 8, 53	8 $\frac{1}{2}$ A.	26 7, 53	26 8, 1
29.	9 A.	26 9, 83	6 $\frac{1}{2}$ F.	26 7, 53	26 8, 5
30.	8 $\frac{1}{2}$ A.	27 1, 41	6 F.	26 11, 53	27 0, 7
Im ganz. Mon.	den 10ten. F.	27 4, 55	den 28ten. A.	26 7, 53	27 0, 87

<i>n d e.</i>	<i>Thermometer.</i>			<i>Hygrometer.</i>		
Nachm.	Maxim.	Minim.	Medium.	Ma- xim.	Min- nim.	Me- dium.
NW.	21,0	11,0	16,80	772	595	722,1
NW.	19,0	10,0	14,18	773	698	748,0
NW.	18,0	8,0	13,00	779	654	737,8
SO.	18,8	6,9	13,20	784	685	744,6
NO.	20,0	7,0	15,90	794	696	761,6
NO.	19,8	7,5	13,20	849	747	805,4
NO.	21,0	6,8	14,71	835	715	796,4
NO.	18,6	5,8	13,72	804	677	764,6
SO.	19,2	5,3	13,28	807	630	749,2
SO.	20,8	6,2	14,44	816	652	760,0
O.	20,8	6,6	15,56	809	703	772,4
W.	20,4	8,4	15,92	810	671	767,2
NO.	17,8	8,8	14,32	800	612	747,2
NO.	19,2	9,6	14,00	801	700	765,5
SW.	19,8	7,8	14,40	810	700	769,0
NO.	17,2	8,4	12,45	778	697	741,8
NO.	15,2	5,8	10,58	818	678	765,5
NO.	15,4	9,0	10,25	818	685	775,0
NO.	11,8	2,2	8,73	790	725	754,7
O.	18,2	4,2	12,70	806	708	764,7
W.	15,0	9,8	12,16	706	545	648,2
NO.	15,2	7,2	11,80	645	379	501,0
SO.	15,8	10,6	13,50	660	533	615,4
SO.	14,4	10,6	12,00	632	490	561,2
SW.	14,6	9,2	11,96	627	498	576,8
SW.	14,0	8,2	11,52	680	483	633,6
SW.	12,0	6,4	9,36	662	493	619,2
SW.	11,2	4,4	8,40	692	537	618,8
SW.	11,8	8,0	9,85	649	521	596,8
SW.	13,0	7,8	10,55	682	560	633,2
—	21,0	2,2	12,75	849	379	706,9

Witterung.

Summe
Uebel
des
Witter

	Vormittag.	Nachmittag.	Nachts.	
1.	Schon.	Vermischt.	Heiter.	Heitere Ta
2.	Vermischt.	Trüb.	Schon.	Schöne Ta
3.	Schon.	Schon.	Heiter.	Vermischte
4.	Heiter.	Heiter.	Heiter.	Trübe Ta
5.	Heiter.	Schon.	Schon.	Windige T
6.	Heiter.	Heiter.	Heiter.	Tage mit
7.	Heiter.	Heiter.	Heiter.	Tage mit
8.	Heiter.	Heiter.	Heiter.	Heitere N
9.	Heiter.	Heiter.	Heiter.	Schöne N
10.	Heiter.	Heiter.	Heiter.	Verm. N
11.	Heiter.	Heiter.	Heiter.	Trübe N
12.	Schon.	Schon.	Vermischt.	Nächte mit
13.	Schon.	Schon.	Heiter.	Nächte mit
14.	Heiter.	Heiter.	Heiter.	Nächte mit
15.	Schon.	Schon.	Schon.	Betrag der
16.	Heiter.	Heiter.	Heiter.	10 Lin
17.	Heiter.	Heiter.	Heiter.	Herrschend
18.	Heiter.	Heiter.	Heiter.	NO
19.	Heiter.	Heiter.	Schon.	
20.	Schon.	Vermischt.	Verm. Trüb. Reg.	Zahl der
21.	Trüb. Regen.	Trüb. Regen.	Vermischt.	achtungen
22.	Nebel. Trüb.	Vermischt.	Vermischt.	
23.	Vermischt.	Trüb.	Regen. Trüb.	
24.	Regen. Trüb.	Vermischt.	Schon. Verm.	
25.	Trüb.	Trüb. Regen.	Schon.	
26.	Vermischt.	Vermischt.	Vermischt.	
27.	Nebel. Trüb.	Vermischt.	Schon.	
28.	Vermischt.	Trüb.	Trüb.	
29.	Trüb. Regen.	Trüb.	Trüb.	
30.	Trüb.	Vermischt.	Schon. Nebel.	

Versuche und Ansichten

über

*die Natur der rauchenden Schwefelsäure, und
über das Verhalten dieser Säure zum Schwe-
fel und Phosphor,*

von

F. C. VOEGEL, Apotheker zu Bayreuth.

Es ist von großem Nachtheile für die autoptischen Wissenschaften, daß man zu viel auf Analogie und Induction bauet, und manchen Gegenstand darum nicht des Experimentes werth achtet, weil man sich berechtigt glaubt, aus andern analogen Erscheinungen Erklärungen folgern zu dürfen, die man für hinreichend hält, einer Sache diejenige Gewissheit zu geben, die doch allein durch das Experiment erreicht werden kann.

So geben viele Chemiker vor, das rauchende Wesen der Nordhäuser Schwefelsäure sey eine Verbindung von vollkommenerer Schwefelsäure und schwefeliger Säure, man erhalte dieses rauchende Wesen wenn man schwefelige Säure in Schwefelsäure strömen lasset, oder Schwefel mit Schwefelsäure destillirt u. s. w. und von allen diesen Angaben, die wahrscheinlich auf keinem Versuche, sondern nur auf analogischen Folgerungen beruhen, bestätigt sich keine durch das Experiment.

Versuche, die ich schon vor 8 Jahren über diesen Gegenstand angestellt habe, gaben mir die Wahrscheinlichkeit, daß das rauchende Wesen der Nordhäuser Schwefelsäure eine ganz eigenthümliche Säure sey, und sich zur Schwefelsäure ungefähr so verhalten möge, wie sich die sogenannte oxygenirte Salzsäure (Halogen) zur gemeinen Salzsäure verhält. Thomsons Schwefelholoid und besonders des großen Naturforschers Davy neueste Untersuchungen über das Halogen, gaben mir Veranlassung, das rauchende Wesen der Nordhäuser Schwefelsäure einer neuen Prüfung zu unterwerfen, besonders dessen Verhalten zum Schwefel und Phosphor zu prüfen; und die Folge wird lehren, daß meine früheren Vermuthungen in einer gewissen Beziehung nicht ganz ungegründet waren.

Ich will jedoch erst meine über diesen Gegenstand angestellten Versuche erzählen, und wenn dieses geschehen ist, mir noch einige weitere Bemerkungen hierüber erlauben. Wenn ich mich in der Folge des Ausdrucks „*rauchende Schwefelsäure*“ bediene, so verstehe ich hierunter immer das durch Destillation ausgeschiedene *reine* rauchende Wesen.

Zur Darstellung der reinen rauchenden Schwefelsäure unterwarf ich die Nordhäuser Schwefelsäure einer Destillation im Sandbade. Die Vorlage wurde mit Schnee umgeben und die rauchende Säure ging bei mäßigem Feuer bald, und ohne einen Tropfen Wasser, über. Die Destillation wurde unterbrochen, ehe noch alle rauchende Säure in der Vorlage erschien, damit diese wo möglich wasserfrei erhalten wurde. Bei fortgesetzter Destillation erschien, nach den letzten Portionen der rauchenden Säure, eine

schwache Schwefelsäure und zuletzt die concentrirte Säure. Die auf diese Weise erhaltene feste rauchende Säure erschien in den ihr eigenen und schon bekannten krystallinischen Formen; sie ist äußerst trocken, sehr zähe und deshalb ziemlich schwer zu zerschneiden, zumal wenn die Stücke etwas dick sind, hat viele Aehnlichkeit mit dem ganz weissen feinen Asbest, und dampft außerordentlich stark an der Luft, welche Eigenschaft um so grösser ist, je trockner die Säure dargestellt wird. Man kann Stücke von solcher sehr trockner Säure lange zwischen den Fingern halten, ohne eine sichtbare Einwirkung auf die Haut wahrzunehmen, wenn keine Feuchtigkeit hinzukommt; aber sie hinterlässt nach einiger Zeit doch eine Empfindung, die bis ins Innere der Finger dringt. In dieser Trockenheit braucht diese Säure keine Frosttemperatur, um im festen Zustande zu beharren; ich habe sie mehrere Tage lang sehr gut verstopft in meinem Arbeitsorte, wo die Temperatur 10 bis 15° + R. betrug, aufbewahrt, ohne sie in einen andern Zustand übergehen zu sehen.

Bei höherer Temperatur erscheint sie als ein völlig durchsichtiger farbener Dampf, der eine grosse Anziehung zum Wasser besitzt, und deshalb in Berührung mit dem atmosphärischen Gas sogleich zum weissgrauen Nebel wird. Hat man diesen durchsichtigen Dampf in einem mit einer Blase verbundenen Glase, sticht in diese mit einer Nadel ein Loch und bringt auf dieses einen Tropfen Wasser, so bildet sich, von diesem Tropfen aus, eine grosse weissgraue Dampfsäule, die, in beständiger Erneuerung, auf den Boden des Gefässes zurückfällt. Wenn gleich

diese Säure den scheinbar trockensten Körper darstellt, so kann man sie doch nicht für absolut wasserfrei halten. Ich habe zwar bemerkt, daß sie dann nicht mehr so leicht in den festen Zustand übergeht, wenn sie als ein *weißer Nebel* erschien, aber daraus folgt noch nicht, daß sie vor dieser Veränderung völlig wasserfrei sey. Manche gehen vor, daß diese Säure keine rauchende Säure mehr sey, sobald sie als ein weißgrauer Dampf erscheint; indem sie, durch Anziehung von Wasser, wieder zur gewöhnlichen Schwefelsäure zurückgeführt werde. Dieses mag gegründet seyn, wenn gerade die hygrometrische Feuchtigkeit der Atmosphäre hinreicht, die rauchende Säure zur gewöhnlichen Schwefelsäure abzustumpfen; ist aber dieses der Fall nicht, so ist ein solcher weißer Dampf für eine luftförmige Nordhäuser Schwefelsäure zu halten, d. i. für eine Verbindung von gewöhnlicher Schwefelsäure und rauchender Säure, welche letztere aber dergestalt im Ueberschusse zugegen ist, daß ein solcher Dampf noch in den festen Zustand übergehen kann. Man erhält eine solche Säure, wenn die Vorlage nicht genug vor der Einwirkung der Luft verwahrt ist; sie erscheint eisartig und *durchsichtig* von ihrem Wassergehalte, wogegen die trockne Säure ein *undurchsichtiges* Aussehen, wie der weiße Asbest, besitzt. Will man also eine recht trockne Säure haben, so muß auf das oben Angeführte Rücksicht genommen werden.

Auf welche Weise soll aber die scheinbar trockne rauchende Säure in einen noch wasserfreiern Zustande versetzt werden? Diese Säure gasförmig durch salzsauren Kalk streichen zu lassen, geht nicht an,

weil sie noch immer so viel festes Wasser besitzt, um dieses Salz zerlegen zu können. Dann läßt sich auch der salzsaure Kalk durch das heftigste Glühen nicht völlig wasserfrei darstellen; und wäre dieses auch möglich, so würde doch dieses Salz von der durchstreichenden Säure bald wieder befeuchtet werden, und dann durch seine Zersetzung eine Verunreinigung der rauchenden Säure mit Salzsäure herbeiführen. Ich prüfte deshalb das Verhalten der rauchenden Säure mit Quecksilber, und brachte zu diesem Behufe mehrere große Stücke dieser Säure schnell unter ein mit Quecksilber gefülltes, und mit dieser metallischen Flüssigkeit gesperrtes Glas, in der Erwartung, daß, wenn auch etwas von dieser Säure mit dem Quecksilber zu schwefelsaurem Quecksilber in Verbindung treten sollte, dieses Salz doch so viel zu seiner Bildung erforderliches Wasser aus der übrigen rauchenden Säure anziehen werde, daß diese dann nicht ferner mehr auf das Quecksilber, einwirken könne; allein als ich den Apparat erwärmte, um die Säure luftförmig zu machen, so wirkte sie so kräftig auf das Metall ein, daß sich sehr viel schwefelige Säure entwickelte und alle Säure mit dem Quecksilber Verbindung zu sehr trockenem schwefelsauren Quecksilber einging, welches metallische Salz den obern Theil des Glases in trocknen blätterartigen Lagen einnahm.

Ich schritt nun zur Prüfung der Angabe, daß die rauchende Schwefelsäure eine Verbindung von schwefeliger Säure und Schwefelsäure sey, und dadurch erhalten werden könne, wenn man vollkommene nicht rauchende Säure mit Schwefel destillire. Ich nahm deshalb die Rückstände der Schwefelsäure, woraus

alle rauchende Säure vollständig ausgetrieben worden war, brachte eine angemessene Quantität Schwefelblumen hinzu, und destillirte. Bei gelindem Feuer ging nur etwas säuerliches Wasser über; bei stärkerer Erhitzung erschien viel schwefeligsaures Gas, ein Theil Schwefel sublimirte sich im Retortenhalse, ein anderer Theil wurde in Dampfgestalt mit der Schwefelsäure übergerissen und machte die Flüssigkeit in der Vorlage milchicht, aber es erschien auch nicht eine Spur von rauchender Säure. Ich habe mit aller Vorsicht den Gang dieses Prozesses beobachtet, und ich konnte überzeugt seyn, daß keine solche Säure erzeugt wurde. Ich ließ ferner schwefelige Säure in vollkommene nicht rauchende Säure treten; aber auch hier entstand keine rauchende Säure. Man drehe und wende die Versuche, wie man will, man wird durch die eben angführten Operationen auch nicht ein Analogon dieser Säure erhalten und die Ueberzeugung erlangen, daß die frühern Angaben hierüber völlig erdichtet sind.

Ich kehre nun zur Untersuchung der rauchenden Säure zurück. Man hat die Erfahrung gemacht, daß die rauchende Säure mit Wasser verbunden in gewöhnliche Schwefelsäure umgewandelt wird und daß diese Umwandlung mit großer Erhitzung begleitet ist, wenn die Einwirkung schnell erfolgt; und kommen große Massen in Reaction, so erfolgt Explosion mit Licht und Wärme, wie ich selbst beobachtet habe. Es war zu prüfen, ob die rauchende Säure beim Zusammentreten mit Wasser keinen Stoff, vielleicht Sauerstoff, ausscheide, oder ob sie wohl gar das Wasser zerlege, ihm den Sauerstoff entziehe und Wasserstoff frei mache. Im erstern Falle könnte

man sie für eine überoxygenirte, im andern Falle für eine minder oxygenirte Schwefelsäure nehmen.

Ich brachte deshalb eine Quantität der trocknen Säure in ein kleines Cylinderglas, umwickelte dieses mit Leinwand, um das Umherschleudern der Glasscherben zu verhindern, und stürzte über dieses Glas ein zweites größeres; nun brachte ich beide Gläser in dieser Lage unter Wasser, welches ich durch ein schiefes Hinneigen in das untere Glas einlaufen ließ; sogleich erfolgte eine heftige Explosion und nicht nur das mit Leinwand umwickelte Glas, sondern auch das übergestürzte wurde von den umhergeschleuderten heißen Wasserdämpfen zerschmettert. Ich wiederholte deshalb diesen Versuch mit der Abänderung, daß ich über das kleine Glas ein irdenes Gefäß stürzte und mit einer etwas geringeren Quantität Säure operirte. Während der Explosion ging nichts an Gas verloren. Hatte sich nun irgend eine Gasart aus der Säure, oder aus dem Wasser, entbunden, so mußte diese mit dem atmosphärischen Gas im irdenen Gefäße gemengt seyn; aber 50 Th. von diesem Gas, mit 25 Th. Wasserstoffgas im Volta'schen Eudiometer verpufft, gaben 42 Th. Rückstand und mithin 22 Sauerstoffgas in 100 Th. dieser Gasart. Das atmosphärische Gas hatte denselben Sauerstoffgehalt *).

*) Zu den Versuchen mit dem Volta'schen Eudiometer wurde reines *ausgekochtes* Wasser angewandt, da ich mich überzeugt habe, daß ein solches durchaus nothwendig ist, wenn man den wahren Sauerstoffgehalt bestimmen will. Meine im vorhergehenden Hefte dieses Journ. bekannt gemachten Kohlenversuche leiteten mich auf diese Vorsicht. Man wird dort den Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft immer

Gesetzt, es hätte sich Sauerstoffgas aus der Säure entbunden, so hätte die Absorption durch die Deto-

auf $19 \frac{1}{2}$ angesetzt finden. Ich glaubte auch damals wirklich keine bessere Luft in meinem verschlossenen Arbeitsorte, wo beständig und gleichzeitig mit Stickgas, kohlensaurem Gas, Wasserstoffgas, Salpetergas u. s. w. operirt wurde, zu haben; allein meine Versuche mit der Schwefelsäure lehrten mich, daß mein Sperrwasser, das sehr luftreich war, die Ursache enthielt, warum ich 0,01 bis 0,02 weniger Sauerstoff, als v. Humboldt und Gay-Lussac angaben, in der atmosphärischen Luft auffand. Schon Berthollet, der Sohn, hat gefunden, daß es nicht gleichgültig ist, ob mit offenem oder mit verschlossenem Eudiometer operirt wird; und nach ihm kann man nur dann sichere Resultate erhalten, wenn das Gasvolum nach dem Verpuffen noch die Hälfte des Volums der angewandten Gasarten beträgt und wenn von beiden Gasarten gleiche Volumina angewandt werden. Ich habe aber gefunden, daß, wenn alle diese Bedingungen erfüllt sind, und auch mit offenem Eudiometer operirt wird, dennoch der wahre Sauerstoffgehalt nicht gefunden wird; und daß selbst der constante Rückstand, nach dem Verpuffen, unter gewissen Umständen, nicht immer Bürge des wahren Sauerstoffgehaltes ist, wenn das hiebei angewandte Wasser mehr oder weniger luftreich war. Besonders hat man sich vor dem Kohlen säuregehalt desselben zu hüten. So operirte ich mit einem Quellwasser, das beinahe immer 46 Rückstand liefs, wenn ich 50 Th. atmosphärische Luft mit 25 Th. Wasserstoffgas verpuffte; kochte ich dieses Wasser aus, so erhielt ich beständig 42 Th. Rückstand von demselben Gasgemenge; und mithin 0,22 Sauerstoff; auch kein Unterschied von 0,005 eines Kubikzolls fand in den Rückständen von verschiedenen Versuchen Statt. Man sollte glauben, daß das ausgekochte Wasser aus dem Rückstande wieder Gas anziehe, allein dieses fand ich nicht, wenigstens konnte

nation stärker seyn müssen, und wäre Wasserstoffgas durch Wasserzersetzung entstanden, so mußte der

nach einem Tage, während dessen ich das Gas in Berührung mit dem Wasser erhielt, keine wahrnehmbare Einsaugung bemerkt werden. Nur ist ein und dieselbe Temperatur auf das schärfste während des Versuches zu beobachten. Es fragt sich nur noch, ob während der Explosion von dem Wasser kein Gas aufgenommen wird; dieses ist aber darum nicht wahrscheinlich, weil die Rückstände von ein und derselben Luft, immer so constant bleiben, wie ich oben angegeben habe. Von Humboldt und Gay-Lussac fanden den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre zwischen 0,21 und 0,22 (in hohen Gegenden aber nur 0,20). Ich habe ihn immer zu 0,22 gefunden, wenn ich ausgekochtes Wasser und ein Wasserstoffgas anwandte, das einige Wochen über Wasser stand; hingegen zu 0,21 wenn ich frisch bereitetes Wasserstoffgas und ein Wasser gebrauchte, das nach dem Auskochen einige Tage hindurch der Luft ausgesetzt war. Es fragt sich, ob diese geringen Unterschiede zwischen 0,21 und 0,22 nicht vom Wasser abhängen, wenn dieses nicht völlig luftfrei ist; und vielleicht können wir hier die Feinheit im Experimente noch weiter treiben. Selbst Berthollet ist geneigt, das wenige Stickgas, das v. Humboldt u. Gay-Lussac in dem äußerst sorgfältig bereiteten Wasserstoffgas fanden, dem Wasser zuzuschreiben. Es ist sogar wahrscheinlich, daß das Wasserstoffgas, wenn es einige Zeit über dem, dem Einflusse des Lichtes ausgesetzten, Wasser steht, aus diesem etwas Sauerstoff anziehe, wovon auch zum Theil die Unterschiede zwischen 0,21 und 0,22 abhängen können. Ich werde diesen Gegenstand bei mehr Muse noch einer genaueren Prüfung unterwerfen. Daß ich bei meinen Kohlenversuchen in der Atmosphäre nur $19 \frac{1}{3}$ Sauerstoffgehalt fand, hatte auf die Resultate jener Untersuchungen keinen Einfluß, wie ich mich denn auch durch neuere Untersuchungen überzeugt habe.

Vogel.

Rückstand gröfser seyn. Es konnte mithin durchaus keine Zersetzung des Wassers und keine Gasentbindung aus der Säure Statt gefunden haben. Mehrere Versuche dieser Art gaben dieselben Resultate.

Wollte man auch annehmen, dafs die rauchende Säure eine Verbindung von schwefeliger Säure und Schwefelsäure sey, so liesse sich erwarten, dafs sie aus der Atmosphäre Sauerstoff anziehen und dadurch zur Schwefelsäure werden könne; allein dafs dieses nicht geschieht, hat schon Guyton beobachtet. Um völlige Gewifsheit zu haben, wiederholte ich auch diesen Versuch, indem ich die rauchende trockene Säure in einem Glase unter eine mit Wasser gesperrte Glasglocke brachte; es entstand aber nicht nur keine Gasverminderung, sondern die rückständige atmosphärische Luft zeigte sich im Volta'schen Eudiometer auch unverändert.

Ich habe schon einmal die bekannte Erfahrung angeführt, dafs die rauchende Schwefelsäure, mit Wasser verbunden, zur gewöhnlichen nicht rauchenden Säure wird. Ich stellte auch hierüber Versuche an. Bringt man mit gehöriger Vorsicht nur so viel Wasser zur rauchenden festen Säure, als erfordert wird, diese flüssig zu machen, so wird nicht alle rauchende Säure in gewöhnliche Schwefelsäure umgewandelt; und deshalb dampft diese Säure gleich der Nordhäuser Schwefelsäure, der sie nun auch in diesem Zustande ganz gleich kommt. Eine solche flüssige Säure über frische trockne rauchende Säure gebracht, erhitzt sich nur wenig oder gar nicht, wohl aber tritt wieder, wie bei der Nordhäuser Schwefelsäure, Erhitzung ein, wenn die flüssige rauchende Säure in Wasser gebracht wird.

Hieraus geht nun schon hervor, daß eine gewisse Quantität Wasser erfordert wird, um alle rauchende Säure in gewöhnliche Schwefelsäure umzuändern. Worauf diese Umänderung beruhe, wollen wir in der Folge näher betrachten.

Hat man die feste rauchende Säure, durch eine genügsame Menge Wasser, in eine nicht rauchende gewöhnliche Schwefelsäure umgewandelt und unterwirft man diese einer Destillation, so geht zuerst Wasser, dann die concentrirte Säure über; aber während der Destillation ist keine Spur von rauchender Säure wahrzunehmen; diese Säure ist gar nicht mehr vorhanden.

Ich habe dargethan, daß die rauchende Säure in Berührung mit Wasser keinen Sauerstoff hergebe, das Wasser nicht zersetze und keinen flüchtigen Stoff aus sich ausscheide. Man könnte aber die Einwendung machen, daß die rauchende Säure aus gewöhnlicher Säure und aus irgend einem vom Wasser leicht verschluckbaren Stoff bestehe, der bei der Destillation im Anfang entweiche, so daß nur gewöhnliche Säure zurückbleibe. Da sich nun, bei der Erhitzung der rauchenden Säure mit Wasser, kein solcher Stoff entbindet, so müßte die nunmehr gewässerte Säure diesen Stoff noch enthalten und derselbe durch Destillation darzustellen seyn. Ferner ist bekannt, daß die rauchende Säure mit Basen dieselben Salze gibt, welche die gewöhnliche Schwefelsäure liefert, wie auch ich durch eigene sehr sorgfältig angestellte Versuche gefunden habe (selbst die Mutterlaugen lieferten bei fortgesetzter Krystallisation nichts weiter als die gewöhnlichen schwefelsauren Salze). Man könnte auch hier einwenden, daß

während der Sättigung der Basen ein Stoff frei wurde, fortgehe, und deshalb nur gewöhnliche Salze zurückbleiben.

Um auch diese Einwendungen völlig zu entkräften, stellte ich folgenden Versuch an: Trockne rauchende Säure mischte ich mit so viel Wasser, bis die rauchende Eigenschaft völlig vernichtet war, dann brachte ich die flüssige Säure in einen kleinen gläsernen Entbindungsapparat, dessen Entbindungsröhre in den Quecksilberapparat ging; in das Entbindungsgefäß wurde so viel frisch gebrannte Talkerde gebracht, als erforderlich war, die Säure vollständig zu sättigen, aber mit dieser durch eine schickliche Vorrichtung *nicht eher* in Berührung gesetzt, als bis der Apparat völlig luftdicht verschlossen war. Als die Erde auf die Säure herabfiel entstand eine beträchtliche Erwärmung der Mischung, der gleich, die diese Erde mit gewöhnlicher Schwefelsäure gibt. Nachdem ich versichert seyn konnte, daß die Säure mit der Erde völlig gesättigt war, und sich während der Sättigung kein Gas entband, so brachte ich die Mischung zum Kochen. Es entwickelten sich 3 Kubikzolle Gas, zuletzt Wasserdampf, der sich aber völlig zu liquidem Wasser wieder verdichtete. Nachdem ich auf diese Weise alle Luft aus dem Gefäße ausgetrieben hatte, so schüttelte ich diese mit Kalkwasser und mit reinem Wasser. Es erfolgte aber keine Absorption, und 50 Th. dieser Gasart mit 25 Th. Wasserstoffgas verpufft, gaben 42 Th. Rückstand, und mithin war dieses Gas bloß die atmosphärische Luft des Gefäßes. Dieser Versuch muß mit der Vorsicht angestellt werden, daß man, ehe die Mischung gekocht wird, erst alle Säure mit der Erde in Verbin-

ng treten lasse, weshalb auch nicht zu wenig Erde zugesetzt werden darf; denn reicht diese nicht an die Säure zu sättigen, so wird etwas freie Säure, mit der atmosphärischen Luft vermengt, fortgerissen, und dann bewirkt freilich das Kalkwasser eine geringe Absorption, die auch erfolgen muß, wenn die Erde nicht völlig frei von Kohlensäure ist. Die Saure giebt gewöhnliche schwefelsaure Talkerde; und ist etwas Erde überschüssig, so ist diese rein und ohne alle fremde Beimischung.

Wollte man aber gar noch annehmen, daß der vermeintliche Stoff, den die rauchende Säure enthält, für sich nicht flüchtig sey, so wäre nicht einzusehen, warum durch die Destillation und Concentration der gewässerten vorher rauchenden Säure, diese nicht wieder von Neuem entstehe.

Es erhellt nun, daß die rauchende Schwefelsäure keine Verbindung von Schwefelsäure und schwefeliger Säure sey, daß sie mit einer genügsamen Menge Wasser verbunden zur gewöhnlichen Schwefelsäure werde, wobei sie weder einen *ponderablen* Stoff verliert, noch aufnimmt, und daß sie gewässert durch bloße Concentration und Destillation nicht wieder in rauchende Säure verwandelt werden könne. Aber dennoch ist die rauchende Schwefelsäure eine eigenthümliche Säure und keine *concentrirteste* Schwefelsäure, wie sich Pfaff ausdrückt (in diesem Journ. f. Ch. und Ph. 1. Bd. S. 396); die Folge wird dieses lehren.

Meine Absicht ging nämlich dahin zu prüfen, ob die rauchende Schwefelsäure nicht analoge Verbindungen mit dem Schwefel und Phosphor eingehe, wie das Halogen mit diesen zwei Körpern eingeht. Ich

unterwarf deshalb die Nordhäuser Schwefelsäure einer Destillation, um ihre rauchende Säure in eine mit etwas Schwefelblumen versehene Vorlage streichen zu lassen. Kaum begann die Entwicklung der rauchenden Säure, so färbte sie auch den Schwefel braunroth, er gerieth dabei in eine gelind aufwallende Bewegung und endlich erschien die Masse theils flüssig, theils krystallisirt in Form der rauchenden Säure, ausnehmend schön blau gefärbt, und gleich völlig einer mit Wasser verdünnten Auflösung des Indigos in Schwefelsäure. Diese auffallende Erscheinung bewirkte sogleich einen Versuch über das Verhalten der nicht rauchenden *sehr concentrirten* Schwefelsäure mit Schwefelblumen; allein ich erhielt diesen blauen Körper nicht, ich mochte den Schwefel in die Säure, oder in die Vorlage bringen; es entwickelte sich im erstern Falle blos schwefelige Säure, Schwefel und Schwefelsäure, und im andern Falle blieb der Schwefel unverändert. Hier haben wir den stärksten Beweis für die Eigenthümlichkeit der rauchenden Schwefelsäure, die man leider noch immer mit der *eisartigen nicht rauchenden* Säure verwechselt.

Um die Natur dieser neuen Verbindung genauer kennen zu lernen, habe ich ihre Darstellung öfters vorgenommen und nahm dabei folgende Erscheinungen wahr: In dem Augenblicke, als die rauchende dampfförmige Säure den Schwefel berührt, ändert dieser seine gelbe Farbe in eine braunrothe um; bald darauf wird der Schwefel erweicht, er geräth in eine siedende Bewegung, die mit Entwicklung von vielem schwefeligsäuren Gas begleitet ist; der Schwefel erscheint nun dunkelbraunroth und

endlich blasgrün, und in diesem Zustande wird er, wie es scheint, ohne Entwicklung von schwefeliger Säure und ganz ruhig von der noch übrigen flüssigen rauchenden Säure aufgenommen; und diese Verbindung stellt dann die blaue rauchende Säure dar.

Aus diesen Erscheinungen glaubte ich mich zu der Folgerung berechtigt, daß es verschiedene Zustände der Verbindung der rauchenden Schwefelsäure mit Schwefel geben könne, wenigstens eine braune, grüne und blaue Verbindung, deren Unterschiede freilich nur auf einem verschiedenen quantitativen Verhältnisse ihrer Bestandtheile beruhen mögen.

Ich will diese Verbindungen in der Ordnung abhandeln, in welcher ich sie in den obigen Operationen erhalten habe.

1) *Die braune Verbindung des Schwefels mit der rauchenden Schwefelsäure.*

Diese Verbindung kommt in fester und flüssiger Gestalt vor; vielleicht blos in letzterer allein, indem, wie aus der Folge hervorzugehen scheint, die erstere blos ein Gemenge von der braunen flüssigen Verbindung und von unverändertem Schwefel seyn mag. Zerreibt man den durch den Dampf der rauchenden Säure gerötheten Schwefel zwischen den Fingern, so wird dieser schnell wieder gelb, legt man ihn an die Luft, so zieht er sehr bald Feuchtigkeit an, wird wieder gelb und entwickelt etwas schwefelige Säure. Daß dieser Körper aber noch unveränderten Schwefel enthalte, geht daraus hervor, daß er zwischen den Fingern zerrieben sehr deutliche Spuren vom geschmolzenen gelben Schwefel, der blos durch die braune Verbindung auf der Oberfläche gefärbt seyn

mag, zu erkennen giebt. In der Folge wird noch mehr von dieser Verbindung vorkommen.

2) *Die grüne Verbindung der rauchenden Schwefelsäure mit Schwefel.*

Um diese Verbindung, die wirklich fester Natur zu seyn scheint, von der blauen Verbindung zu sondern, bleibt weiter nichts übrig, als das Abgießen der letzteren; und wenn die e durch niedere Temperatur ebenfalls fest geworden ist, so muß die Masse gut erwärmt werden, um die Trennung vornehmen zu können. Die auf diese Weise erhaltene grüne Verbindung, die mir in zusammenhängenden Stücken vorkam, war natürlich noch mit der blauen Verbindung durchdrungen, von der vielleicht auch die grüne Farbe abhängt, denn ich hatte manche Anzeigen, daß sie an sich vielleicht mehr weiß, oder gelblich seyn mag. Indefs muß doch dieser Körper von der blauen Verbindung in quantitativer Hinsicht verschieden seyn; auch kann er kein Gemenge von der blauen Verbindung und dem Schwefel vorstellen, wie aus seinen Eigenschaften folgt. An der Luft stößt er weiße Dämpfe aus, die zum Theil ihren Ursprung in der mit ihm verbundenen blauen Verbindung haben. Ins Wasser geworfen erregt er ein starkes, mit Erhitzung verbundenes, Geprassel; es entwickelt sich dabei viel schwefeligsäures Gas, das Wasser enthält etwas Schwefelsäure und ist mit äußerst fein zertheiltem Schwefel, der ganz der Schwefelmilch gleicht, vermengt; und auf dem Wasser schwimmt etwas Schwefel von ziemlich weicher Consistenz, der sich leicht kneten läßt und nur schwer erhärtet. Auf einer Porzellanschale erhitzt, schmelzt die graue Ver-

bindung, wird braun, viel rauchende Säure geht fort, und geschmolzener Schwefel, auf etwas Schwefelsäure schwimmend, bleibt zurück. — Der allmählichen Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt, zerfließt die feste grüne Verbindung zu einer dunkel honiggelben, homogenen, dickflüssigen, *vollig klaren* Masse, in der auch keine Spur von mechanisch eingemengtem Schwefel wahrzunehmen ist. Diese Masse dampft mäßig an der Luft, erhitzt sich mit Wasser und giebt dieselben Produkte, wie die grüne Verbindung, mit diesem Körper. Mit dieser grünen Verbindung habe ich keine weitere Untersuchung angestellt, da ich mir kein Mittel vorstellen konnte, sie von der blauen Verbindung rein darzustellen. Doch wird in der Folge noch einiges hierüber vorkommen. — Ich schreite deshalb sogleich zur 3ten Verbindung, die ich der Kürze wegen „*blaue Schwefelsäure*“ nennen werde.

3) Die blaue rauchende Schwefelsäure.

Diese Säure erscheint in der Frostkälte, und wenn sie keine überschüssige rauchende Säure enthält, flüssig; wenigstens blieb sie dann noch flüssig, als die rauchende Säure in den festen Zustande überging. Ihre Farbe ist das schönste Dunkelblau. Sie stößt an der Luft ausserordentlich viele weißgraue Dämpfe aus und zieht sehr begierig Feuchtigkeit an, wobei sich denn auch zugleich schwefelige Säure entwickelt. Setzt man sie fernerhin der Einwirkung der Luft aus, so wird sie durch Anziehung von Wasser schön dunkelgrün, dann schwarzgrün, weiterhin braun und endlich milchweiß, und hiermit ist die Säure vollständig zersetzt. Während dieser Farben-

veränderung entwickelt sich viel schwefelige Säure, und die zurückbleibende weiße Flüssigkeit besteht aus Schwefelsäure, Schwefel und schwefeliger Säure, welche letztere auch bald in Schwefelsäure übergeht. Enthält die blaue Säure *viel* überschüssige rauchende Säure, so geht sie in der Kälte sehr leicht in einen zwar festen und den der rauchenden Säure eigenen krystallinischen Zustande über; aber es ist doch sehr deutlich wahrzunehmen, daß die feste rauchende Säure bloß mit der flüssigen blauen Säure durchdrungen ist, weshalb auch die krystallinische Masse stark feucht erscheint. Am besten kann man diese Beobachtung an einem sternförmigen blauen Krystall machen, denn wird dieser allmählig der Einwirkung der Atmosphäre ausgesetzt, so erscheint die blaue Säure, die den weißen Krystall durchdrungen hat, bald grün und braun, und es ist nun recht gut zu bemerken, daß die vormals blaue Säure nur zwischen den feinen Strahlen des weißen Sterns, der jetzt sehr deutlich hervortritt, befindlich war. Hiermit will ich aber nicht behaupten, daß die blaue Säure an sich nicht in einen festen Zustande übergehen könne. Ware z. B. eine Verbindung von ganz wasserfreier rauchender Säure mit Schwefel darzustellen, so könnten die Eigenschaften dieser Verbindung vielleicht andere seyn, als wie ich sie angegeben habe. Auch die Entwicklung der schwefeligen Säure aus der blauen Säure würde nicht Statt haben, wenn *alle* Feuchtigkeit von ihr ausgeschlossen werden könnte, denn diese unvollkommene Säure ist nur erst ein Product der Zersetzung der blauen Säure.

In der Hitze wird die blaue Säure zerstört, es entwickelt sich viel schwefelige Säure, rauchende

Schwefelsäure und im Rückstande bleibt eine concentrirte Schwefelsäure, ohne allen mechanisch beige-mengten Schwefel. Einige Tropfen der blauen Säure in Wasser gebracht, erhitzen sich mit einem starken Geprassel, es entwickelt sich eine weiße Dampfsäule und viel schwefeligsaures Gas; im Wasser findet man Schwefel, schwefelige Säure und Schwefelsäure. Nehmen wir auf die Veränderungen, welche die blaue Schwefelsäure an der Luft erleidet, und auf ihr Verhalten mit Wasser Rücksicht, so lassen sich die Farbenveränderungen dieser Säure sehr gut erklären. In der blauen Schwefelsäure ist der Schwefel mit der rauchenden Säure übersättigt; zieht diese Feuchtigkeit an, so geht sie zum Theil in gewöhnliche Säure über, und da diese keinen Schwefel aufgelöst erhalten kann, so muß sich dieser in der noch übrigen unzersetzten rauchenden Säure vertheilen, die nun, weil sie jetzt mit mehr Schwefel gesättigt ist, grün erscheint. Bei diesem Prozesse entsteht nun auch schwefelige Säure; ob die Entstehung dieser Säure von der Zersetzung des Wassers durch etwas ausgezeichneten Schwefel, oder, was wahrscheinlicher ist, von der Vertheilung des Sauerstoffs eines Theils der entstandenen gewöhnlichen Schwefelsäure zwischen ihr und dem Schwefel, oder endlich von dem Wasser in so fern abzuleiten ist, als dieses zur Gasificirung der schwefeligen Säure, und mithin zu ihrer Entstehung überhaupt, erforderlich ist, muß erst noch näher ausgemittelt werden. Zieht die grüne Säure noch mehr Feuchtigkeit an, so wird die rauchende Säure gegen den Schwefel dergestalt verringert, daß nun die braune Verbindung entsteht, und endlich wenn alle rauchende Säure in gewöhnliche umgeändert ist,

so muß sich der noch übrige Schwefel ausscheiden und mit der gewöhnlichen Schwefelsäure verengt zurückbleiben. Es können demnach überhaupt noch mehrere Zwischenstufen zwischen der braunen und blauen Verbindung stattfinden, von denen aber die oben angeführten 3 Verbindungen besonders scharf begrenzt erscheinen.

Da wir diese 3 Verbindungen, in der oben angeführten Destillation, durch eine fortgesetzte Vermehrung der rauchenden Säure gegen den Schwefel, entstehen sehen, so war auch zu erwarten, daß die grüne und braune Verbindung dargestellt werden könne, wenn die blaue Säure mit Schwefel verbunden werde. Ich brachte deshalb eine Quantität der blauen Säure in ein etwas hohes, mit einem engen Halse versehenes, Cylinderglas; der hinzugesetzte Schwefel wurde sogleich kochend, brauste von der Entwicklung der schwefeligen Säure stark auf, und gieng endlich mit der blauen Säure zu einer schön dunkelgrünen vollkommen flüssigen Verbindung über. Ich setzte jetzt noch mehr Schwefel hinzu; es fanden dieselben Erscheinungen Statt und die Auflösung besaß jetzt eine braunrothe Farbe, war ziemlich dickflüssig, und hinterließ bei fortgesetzter Erhitzung, wobei sich immer schwefeligsames Gas und rauchende Schwefelsäure entbanden, eine gewässerte Schwefelsäure, auf der eine ziemliche Quantität geschmolzener Schwefel schwamm, der durch das Erhitzen rubinroth, nach dem Erkalten aber wieder gelb wurde. Kam ein Tropfen von der braunen dickflüssigen Auflösung an die Luft, so dampfte er und verwandelte sich sehr schnell in einen Brei von Schwefelmilch, aus dem sich viele Bläschen von schwefelig-

aurem Gas entwickelten. Die braune und grüne Auflösung brachten mit Wasser beinahe dieselben Erscheinungen wie die blaue Säure hervor.

Wir wollen nun das Verhalten der blauen Säure gegen einige andere Körper betrachten.

- 2) Einige Tropfen der blauen Säure in die Nordhäuser Schwefelsäure gebracht, sinken darin unter und lösen sich nach einigem Schütteln vollkommen auf. Die Auflösung behält ihre schöne blaue Farbe, und wird nur allmählich an der Luft zersetzt. Ist die blaue Säure schon zum Theil in die grüne Säure übergegangen, so erfolgt die Auflösung nicht mehr so vollständig und nicht ohne Zersetzung, und deshalb erscheint die Auflösung völlig grün. Die sehr concentrirte weiße *nicht rauchende* Schwefelsäure, die nach der Destillation der Nordhäuser Säure zurückbleibt, so wie auch die englische Schwefelsäure, verbinden sich gar nicht mit der blauen Säure; und da diese specifisch schwerer ist, so sinkt sie in der weißen Säure nieder, und schwimmt nach dem Schütteln wie ein geronnener Körper in ihr herum. Dieser Zustand dauert aber nicht lange, die blaue Säure wird schnell auf der Oberfläche braun, und dann völlig zersetzt; es entwickelt sich etwas schwefelige Säure, und in der Flüssigkeit befindet sich eine wahre Schwefelmilch von milchweisser Farbe. Bei diesem Prozesse findet wenig oder keine Temperaturerhöhung Statt. Diese Erscheinung giebt den vollständigsten Beweis für die Eigenthümlichkeit der rauchenden Schwefelsäure ab, und erklärt zugleich die Zersetzung der blauen Säure an der Luft sehr gut. Denn da die rauchende Säure an

der Luft zur gewöhnlichen wird, und diese keinen Schwefel gelöst erhalten kann, so muß dieser ausgeschieden werden.

- b) Etwas Phosphor in die blaue Säure geworfen, entzündete sich augenblicklich, und brannte mit großer hellgelber Flamme, die mit vielen weißen Dämpfen begleitet war. An den Wänden des Gefäßes befand sich eine ziemlich dicke Rinde von Schwefel, und im Gefäße selbst eine saure Flüssigkeit, worauf etwas geschmolzener Schwefel schwamm.
- c) Etwas gewässerte Salpetersäure, in die blaue Säure gegossen, bewirkte große Erhitzung und eine äußerst große rothe Dampfsäule von salpetriger Säure. Der Rückstand war wasserklar; es war kein Schwefel zugegen, und der Sauerstoff der Salpetersäure hatte alles in Schwefelsäure umgeändert.
- d) Alkohol, mit einigen Tropfen der blauen Säure zusammengebracht, bewirkte große Erhitzung; etwas Schwefel und schwefelige Säure und viele weiße Dämpfe waren die Producte dieses Processes. Der rückständige unzersetzte Alkohol war kaum gefärbt, und glich Hallers saurem Elixir.
- e) Mit Schwefeläther erfolgte starke Erhitzung und Entbindung von schwefeliger Säure. Der Rückstand bestand aus zwei Theilen, aus einem leichtern und wasserhellen, aus unzersetztem Aether und aus einem schwerern flüssigen Theile, der einen schwarzen, zähen und klebrigen Stoff erhielt, der sich im Wasser bis auf einige schwarze Flocken leicht auflösete, und ihm einen brenzlich-süßlichen Geschmack ertheilte. Ob dieser, durch d

Zersetzung des Aethers entstandene, schwarze Stoff Schwefel enthielt, habe ich wegen der geringen Menge desselben nicht prüfen können.

Etwas Terpentinöl in die blaue Saure gegossen bewirkte eine große Erhitzung und eine äußerst große Dampfssäule, die schwarz, grau, weiß, braun, hellgelb, dunkelgelb und rosenroth erschien, je nachdem bald mehr bald weniger Oel hinzugegossen wurde.

Es ist ein überraschendes Farbenspiel. Ich sah eine Dampfssäule aufsteigen, die der Länge nach in verschiedene farbige Regionen, gleich dem Regenbogen, abgetheilt war. Einen grünen und blauen Dampf konnte ich nicht bemerken; es ist möglich, daß unter gewissen Umständen auch diese beiden Farben entstehen, so wie es vielleicht auch einem Andern nicht glücken wird, das zu sehen, was ich gesehen habe. Im Rückstande blieben harzähnliche schwarze Körper, die ganz den Geruch des käuflichen Moschus an sich trugen, und mit einer sauren Flüssigkeit umgeben waren.

Schwefelkali, mit der blauen Saure in Verbindung gebracht, entwickelte eine große Menge weißer und dunkelgelber Dämpfe, deren Geruch aus dem der schwefeligen Saure und dem der Hydrothionsäure gemischt war. An den Wänden des Gefäßes setzte sich eine braungelbe Flüssigkeit in Tropfen ab, die sich, in Berührung mit Wasser, wie die oben beschriebene braune Verbindung verhielt. Die Entstehung dieser Verbindung laßt sich sehr gut aus dem Schwefelgehalt des Schwefelkali ableiten. Der Rückstand enthielt etwas

Schwefel und bald überschüssige Säure, bald überschüssiges Schwefelkali, je nachdem der eine oder andere Theil in zu großer Menge angewandt wurde.

- h)* Auf Quecksilber scheint die blaue Säure in gewöhnlicher Temperatur keine andere Wirkung zu äußern, als daß sich schwefelige Säure entwickelt und schwefelsaures Quecksilber entsteht.
- i)* Die *reinen* Alkalien und Erden, im trocknen Zustande zur blauen Säure gebracht, bewirkten ein lebhaftes Aufbrausen; es entband sich viel schwefeligsames Gas und ein weißer Dampf, der wahrscheinlich in rauchender Säure bestand. Im Rückstande, der ganz trocken war, fand sich ein wenig Schwefel vor. Das schwefelsaure Salz, das beinahe wasserfrei war, und immer noch freie Säure enthielt, erhitzte sich mit Wasser sehr stark, und dann erst ging die zum Theil noch ungebundene Basis mit der freien Säure in den neutralen Zustand über, wenn nämlich auch das gehörige Verhältniß von beiden Körpern angewandt wurde. Mangel an Wasser hatte also die gegenseitige Säure und Base gehemmt. Ueberraschend war die Erscheinung, welche die *grüne* Schwefelsäure mit der frischgebrannten Talkerde hervorbringt. Bringt man nämlich diese Säure in ein Schälchen und wirft eine angemessene Quantität jener Erde darauf, so geräth die Masse im Anfange in eine kaum merkbare Bewegung; allein plötzlich und mit einem Male schießt eine Dampfsäule empor, die mit der Entbindung von vielem schwefeligsamen Gas begleitet ist. Nun ist alle grüne Säure vernichtet, und im Rückstande eine weiße Masse,

schwefelsaure Talkerde, die noch viel freie Säure und freie Basis enthält, weil beide wegen Mangel an Wasser nicht auf einander wirken konnten, daher auch durch die Lösung des Rückstandes in Wasser Erhitzung eintritt. Schwefel bleibt kaum etwas zurück. Die blaue Säure wirkt zu schnell auf die Talkerde und wahrscheinlich durch den Theil der rauchenden Säure, der in ihr im freiem Zustande vorhanden ist, weshalb auch hier die Erscheinung, welche die grüne Säure mit der Erde hervorbringt, nicht so ausgezeichnet hervortritt.

Das Lackmuspapier wird von der blauen und grünen Schwefelsäure geröthet, wie dieses auch ganz natürlich der Fall bei einem Körper seyn muß, der eine so große Anziehung zum Wasser besitzt. Ob die absolut trockne rauchende dampfförmige Schwefelsäure, und wiederum diese in Verbindung mit dem Schwefel, Lackmus röthen werden, ist eine andere Frage, die sich aber durch das Experiment nicht leicht wird beantworten lassen. Eben so ist es auch schwierig, das quantitative Verhältniß des Schwefels und der rauchenden Säure in der braunen, grünen und blauen Verbindung zu bestimmen. Um die blaue Säure darzustellen, brachte ich höchstens 2 Drachmen Schwefelblumen in die Vorlage, in die ich die rauchende Säure aus $1\frac{1}{2}$ bis 2 Pfund Nordhäuser Schwefelsäure streichen liefs.

Verhalten des Phosphors zur rauchenden Schwefelsäure.

Auf ähnliche Art, wie ich die blaue Säure bereitete, hoffte ich auch eine Verbindung des Phos-

phors mit der rauchenden Schwefelsäure zu erhalten. Es wurde demnach eine kleine Stange Phosphor in die Vorlage gebracht, die aber keine Veränderung zu erleiden schien, und nachdem die Vorlage schon lange mit den Dämpfen der rauchenden Säure erfüllt war, erfolgte Entzündung, die so lange fort dauerte bis aller Phosphor in Phosphorsäure, die sich an den Wänden der Vorlage in Flocken anhing, umgeändert war; zugleich erschien auch an den Wänden der Vorlage eine dicke Rinde von Schwefel und bald darauf entstand von den darauf strömenden Dämpfen der rauchenden Säure auch wieder blaue Schwefelsäure. Was also in diesem Prozesse vorging, erklärt sich sehr leicht: der Phosphor zog den Sauerstoff der rauchenden Säure an, und Schwefel wurde ausgeschieden, mit dem sich nun die nachströmende rauchende Säure zur blauen Säure vereinigte. Als die an den Wänden der Vorlage befindliche Phosphorsäure zerfloß, so blieb etwas Schwefel zurück; ob übrigens diese Phosphorsäure rein, oder eine Verbindung von dieser Säure und rauchender Schwefelsäure war, will ich unbestimmt lassen. Auf diesem Wege scheint also keine sichtbare Verbindung des Phosphors mit der rauchenden Schwefelsäure erhalten zu werden; denn die in der Vorlage entstandene blaue Verbindung war die blaue Schwefelsäure. Ob aber nicht eine solche Verbindung in der trocknen Phosphorsäure zugegen ist, laßt sich nicht geradezu widersprechen. Daß rauchende Säure durch den Phosphor zersetzt werde, ist ausgemacht; ob aber die hierbei entstandene Phosphorsäure nicht auch eine Verbindung von Phosphor und rauchender Säure enthalten könne, laßt sich darum nicht widerlegen.

weil man annehmen kann, daß diese Verbindung in Berührung mit Wasser zersetzt werden könne, und nun erst Phosphorsaure entstehe, und darum Schwefel ausgeschieden werde, der gewöhnlich eine sehr weisse Farbe besitzt.

Der Versuch mit Phosphor beweiset zugleich, daß die rauchende Schwefelsäure aus Schwefel und Sauerstoff zusammengesetzt sey, und daß der Phosphor in dieser Säure so gut wie in der atmosphärischen Luft brenne, wenn er einmal in Entzündung gerathen ist, welche durch Erhöhung der Temperatur, oder durch ein langes Einwirken der Säure auf den Phosphor herbeigeführt wird. Uebrigens habe ich gefunden, daß der Schwefel ein treffliches Reagens für die rauchende Schwefelsäure abgiebt, besonders wenn er in einem sehr fein zertheilten Zustande angewandt wird. Als ich eine Vorlage, worin blaue rauchende Säure befindlich war, mit Wasser auswusch, dann trocknete, und wieder zum Aufsammeln der trocknen rauchenden Schwefelsäure brauchte, so entstand bald hin und wieder blaue Säure an den Wänden des Glases. Durch das Auswaschen der Vorlage wurde natürlich die dem Glase noch anhangende blaue Säure zersetzt, es schied sich Schwefel ab, von dem nur eine feine kaum bemerkbare Haut an dem Glase hangen blieb, die nun mit der rauchenden Säure zur blauen Säure übergehen mußte.

Was ich bisher über die rauchende Schwefelsäure, über ihre Verbindungen mit dem Schwefel und über die Eigenschaften derselben angeführt habe, sind Thatsachen. Wie lassen sich aber die oben angeführten Erscheinungen erklären? Auf dem gewöhnlichen Wege, den wir bisher so *treu* betreten haben,

ist kein Erklärungsgrund zu finden. Wenn gleich *Winterl's* Verdienste von vielen undankbar erkannt werden, so bleibt ihm doch dieses, daß er nicht allein in todter Quantität, sondern vielmehr in einer lebendigen Qualität den Grund der chemischen Erscheinungen suchte. Ich bitte den Leser, nicht zu glauben, daß ich alles unbedingt annehme, was *Winterl* vorgiebt; es sind große Lucken in seinem System, selbst Ansichten die mit den Denkgesetzen gar nicht vereinbar sind. Man glaube aber auch nicht, daß *Winterl* dadurch geschlagen sey, daß wir dessen *Andronia*, *Thelyke* u. s. w. noch nicht haben darstellen können. Ich selbst habe eine große Zeit, die ich auf die Darstellung dieser Körper verwendete, der Vergessenheit übergeben; aber ich kann deswegen nicht böse auf diesen ausgezeichneten Mann seyn, der so manche neue Gesichtspunkte der Forschung eröffnet. Wenn *Winterl* zwei entgegengesetzte Principien annimmt, von denen das eine den Basen den Character der Basen, das andere den Sauren den Character der Sauren aufdrückt, so finde ich in dieser Annahme gar nichts unbegreifliches, im Gegentheil etwas sehr natürliches; selbst die Empirie führt zu einer solchen Annahme. Finden wir denn etwas befremdendes darin, daß wir Salze durch galvanische Wirkung sich zersetzen und die Bestandtheile derselben an den entgegengesetzten Polen auftreten sehen? Ist es denn nicht das electricische Agens, entsprechend *Winterl's* zwei begeistenden Prinzipien, das die Entzweiung hervorbringt? Sollen denn diese Agentien, diese Prinzipien, nicht selbst in die Materie, die sie in sich zu ziehen vermagend sind, eingehen können? Ich finde darin so wenig etwas unbegreifliches.

und wiederum so etwas harmonisches mit Winterls Theorie, daß ich mich nicht enthalten kann, die Ansichten dieses Chemikers auf die Natur der rauchenden Schwefelsäure und auf ihre Verbindungen mit dem Schwefel in Anwendung zu bringen.

Wir haben gefunden, daß die trockne rauchende Schwefelsäure bei ihrer Berührung mit dem Wasser keinen ponderablen Stoff aufnimmt, auch keinen abgibt; und doch zur gewöhnlichen Schwefelsäure wird. Nach unsern bisherigen Ansichten ist eine so bedeutende Veränderung eines Körpers, der während dieser Veränderung selbst das quantitative Verhältniß seiner Ponderabilien beibehält, etwas unerklärbares. Winterls Ansicht kommt uns zu Hülfe, und warum sollen wir diese geradezu verschmähen, da wir nach seiner Erklärungsart *keine neuen Agentien* aufzustellen brauchen, sondern nur Kräfte, die wir schon längst in der Natur gefunden haben, als wirksam zu denken brauchen? Die rauchende Schwefelsäure unterscheidet sich nach Winterl von der gewöhnlichen Schwefelsäure durch einen großen Antheil von Säureprincip. Kommt nun die rauchende Säure mit dem Wasser zusammen, so verbindet sich ein Theil ihres Säureprincips mit dem Basenprincipe des Wassers zu Wärinestoff, daher die große Erhitzung und Verwandlung des Wassers in Wasserdampf. Gewöhnliche Schwefelsäure bleibt nun zurück, und diese kann durch Destillation und Concentration nicht wieder in rauchende Säure verwandelt werden, weil ihr auf diesem Wege das verlorne Säureprincip nicht wieder zugeführt wird.

Ich habe oben angegeben, daß, wenn man trockne rauchende Säure mit wenig Wasser behutsam ver-

bindet, eine große Erhitzung erfolgt und eine flüssige Säure entsteht, die sich, von Neuem mit trockner Säure in Berührung gebracht, nicht mehr erhitzt, aber gleich der Nordhäuser Schwefelsäure noch stark rauchend ist. Diese Erscheinung lässt sich ebenfalls aus diesem Gesichtspuncte gut auffassen. Das wenige Wasser muß alles Basenprincip an das Säureprincip der rauchenden Säure abgeben, daher die Erhitzung und Umwandlung in gewöhnliche Schwefelsäure; in dieser Säure ist aber das Wasser in einem so entbasirten Zustande vorhanden, daß eine neu hinzukommende trockne rauchende Säure kein Basenprincip mehr findet; sie löset sich wohl in der flüssigen Säure auf, wird aber nicht entgeistet, daher diese Säure noch dampft. In diesem Zustande befindet sich die Nordhäuser Schwefelsäure.

Pfaff fand ebenfalls, daß die rauchende Schwefelsäure keine Verbindung von Schwefelsäure und schwefeliger Säure sey (dieses Journ. d. Ch. u. Ph. Bd. 1. S. 396); aber dessen Annahme, daß die rauchende Schwefelsäure eine *concentrirteste* sehr sauerstoffhaltige Schwefelsäure sey, kann unmöglich die richtige seyn. Ich habe oben angegeben, daß bei der Destillation der Nordhäuser Schwefelsäure zuerst die rauchende Säure, dann eine verdünnte und zuletzt die concentrirte Säure übergehe. Was bestimmt denn nun ein und dieselbe Säure (nach *Pfaffs* Annahme zu reden) sich in zwei Theile bei der Destillation zu trennen, wovon der eine Theil das Wasser flieht, der andere es zurückhält, während eben jener Theil das Wasser verläßt, um dieses wieder (aus der Atmosphäre) anzuziehen, wenn keine wahr und höhere Verschiedenheit zwischen beiden Säuren

stattfinden soll? Bestünde die Nordhäuser Schwefelsäure ganz und gar aus rauchender Säure, so liesse sich Plaff's Annahme noch vertheidigen; allein so ist *übermals* die eisartige nicht rauchende Schwefelsäure mit der eisartigen rauchenden verwechselt worden. Die Nordhäuser Schwefelsäure besteht aus gewöhnlicher Schwefelsäure, aus entbasirtem Wasser und aus rauchender Schwefelsäure *); und dieses vorausgesetzt, können wir auch die Erscheinungen bei der Destillation der Nordhäuser Säure sehr gut erklären: die rauchende mehr begeistete Säure wird nach Winterl nur so viel entbasirtes Wasser, als zu ihrer Dampfform erforderlich ist, mit sich nehmen; die gewöhnliche fixere Schwefelsäure halt das übrige entbasirte Wasser zurück. Kommt nun die rauchende dampfförmige Säure an die Luft, so verbindet sich ihr überschüssiges Saureprincip mit dem Basenprincipe des in der Luft enthaltenen hygrometrischen Wassers, und sie wird dadurch zur gewöhnlichen Schwefelsäure, die sich nun als ein weißgrauer Dunst zu erkennen giebt. Wir können deshalb nicht wohl annehmen, daß wir die rauchende Säure schon gerochen und als solche eingeathmet haben, denn bis sie dahin gelangt, ist sie auch schon in Schwefelsäure umgewandelt, zumal da die hiezu dienlichen Organe beständig im feuchten Zustande sind. Es ist übrigens unbegreiflich, warum die Physiker

*) Nach Winterl ist ein Unterschied zwischen Vitriolsäure und Schwefelsäure (Metallophilsäure); was ich also oben unter gewöhnlicher und rauchender Schwefelsäure verstehe, wird sich nach dieser Bemerkung von selbst ergeben.

auf *Gehlen's* vortreffliche Bemerkung (dess. J. d. Ch. Bd. 5. S. 25 Anmerk.) die Natur der rauchenden und eisartigen nicht rauchenden Schwefelsäure betreffend keine Rücksicht genommen haben. Die Thatsachen die dieser gründliche und scharfsinnige Naturforscher hier aus einander gesetzt hat, hatten doch die Chemiker schon längst bestimmen sollen, ihren Compendien nicht immer die grundlose Annahme, daß die rauchende Säure eine Verbindung von schwefeliger Säure und Schwefelsäure sey, einzuverleiben und nicht immer die eisartige nicht rauchende Säure mit der eisartigen rauchenden Säure zu verwechseln.

Es ist noch eine Lücke in meiner Untersuchung daß ich nicht die Bedingungen aufgesucht habe, unter welchen die gewöhnliche Schwefelsäure in die rauchende Säure umgeändert werden könne; allein diese mögen seyn, welche sie wollen, so bleiben die oben angeführten Thatsachen und die daraus gezogenen Folgerungen dennoch richtig. *Gay-Lussac* hat zwar schon sehr concentrirte (gewöhnliche?) Schwefelsäure durch glühende Porzellanrohren getrieben um die Säure in Sauerstoffgas und schwefeligsäures Gas umzuwandeln (*Gehlen's Journ. f. d. Ch. Ph. u. Min.* Bd. 4. S. 484), auch bemerkte er, daß zugleich dampfförmige Schwefelsäure zum Vorschein kam, ob aber durch diesen Prozeß eine Umwandlung der gewöhnlichen Säure in rauchende stattfand, davon wird nichts erwähnt; denn auch die gewöhnliche Schwefelsäure muß, wenn sie verflüchtigt wird dampfförmig erscheinen, ohne aber deshalb eine rauchende Säure zu seyn. Ich bin gegenwärtig nicht im Besitze von Porzellanrohren, um diesen Versuch wiederholen zu können. Gesetzt aber, es sollte durch

Diese Operation die gewöhnliche Schwefelsäure nicht in die rauchende verwandelt werden können, so folgt noch nicht, daß eine Verwandlung überhaupt nicht möglich sey. Vielleicht erlangt auch diese Saure ihre Begeisterung gerade nur durch das Glühen des wasserfreien schwefelsauren Eisens.

Was die blaue rauchende Schwefelsäure anlangt, so bin ich nicht der erste, der diese Verbindung entstehen sah; was ich absichtlich suchte und fand war schon einmal zufällig beobachtet worden. Als nämlich *Bucholz* die Bedingungen aufzufinden suchte, unter welchen der Indig am besten von der Schwefelsäure aufgenommen wurde, so destillirte dieser große Chemiker Nordhauser Schwefelsäure mit Schwefel (*Gehlen's Journ. d. Ch.* 5. Bd. S. 25.), um nach seiner Ansicht dadurch sehr viel rauchende Schwefelsäure zu erhalten; aber er bekam natürlich diese nicht, sondern es entstand eine blaue bald ins braune übergehende Flüssigkeit. Die Entstehung derselben laßt sich gut erklären; wird nämlich Schwefel mit Nordhauser Schwefelsäure gekocht, so entsteht nicht nur schwefelige Saure, sondern es wird auch Schwefel verflüchtigt, wie ich beobachtet habe, und da dieser in der Vorlage der rauchenden Säure begegnet, so muß natürlich eine blaue Schwefelsäure entstehen. Diese vorübergehende zufällige Erscheinung war aber für die Chemiker völlig verloren gegangen und so viel als gar nicht vorhanden. Denn man findet nirgends eine Anzeige von dieser Beobachtung; und selbst *Bucholz* erwähnt in seinem Handbuche der Chemie (1809) nicht das Geringste von dieser Erscheinung; woher es denn auch kam, daß ich mich Anfangs für den ersten Beobachter der

blauen Schwefelsäure hielt.. Hatten die Chemiker die Natur der rauchenden Schwefelsäure aus dem richtigen Gesichtspuncte betrachtet und dieselbe nicht für eine Verbindung von schwefeliger Säure und Schwefelsäure oder für eine concentrirteste Säure gehalten, so konnten wir schon längst mit diesen neuen Erscheinungen bekannt seyn.

Nach Winterl ist auch der Schwefel eine Säure und kommt dieser mit der rauchenden Säure in Verbindung, so entsteht eine saure Synsomazie. Das überschüssige Säureprincip der rauchenden Säure ist das, was den Schwefel mit der Schwefelsäure verbindet, ohne daß schwefelige Säure entsteht; und wenn diese Säure bei der Entstehung der blauen Säure hervortritt, so mag dieses seinen Grund darin haben, daß durch die große Verwandtschaft der rauchenden Säure zum Wasser, der Sauerstoff und Wasserstoff, die Davy im Schwefel finden wollte, zu Wasser vereinigt werden, das sich mit einem Theile der rauchenden Säure verbindet, und nun zur Bildung von schwefeliger Säure mitwirkt. Die dadurch bewirkte Temperaturerhöhung kann nämlich die entgeistete Säure bestimmen ihren Sauerstoff so unter sich und unter einen Theil des Schwefels zu vertheilen, daß daraus die schwefelige Säure, unter Mitwirkung des Wassers (als zur Gasform erforderlich) hervorgehen kann. Das Substrat des Schwefels wird nun mit der noch übrigen rauchenden Säure zur braunen, grünen und blauen Verbindung übergehen.

Ist etwa die oben beschriebene grüne feste Verbindung dieses Substrat, das vielleicht mit der rauchenden Säure nur mechanisch durchdrungen ist und sich deshalb ruhig, ohne Entwicklung von schwe-

feliger Säure, in der übrigen rauchenden Säure auflöst?

Kommen die Verbindungen der rauchenden Schwefelsäure und des Schwefels in Berührung mit Wasser, so wird die rauchende Säure entgeistet, und in diesem Zustande kann sie den Schwefel nicht mehr gelöst enthalten; durch die Vereinigung des Basenprincips des Wassers mit dem Säureprincip der Säure entsteht beträchtliche Temperaturerhöhung, und mithin Production von schwefeliger Säure und Schwefelsäure.

Kommt die gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure mit der blauen Schwefelsäure in Berührung, so muß darum eine Zersetzung der letztern erfolgen, weil sich das Säureprincip zu sehr zwischen der gewöhnlichen und blauen Säure vertheilt, daher Ausscheidung von Schwefel und Entwicklung von wenig schwefeliger Säure (weil nicht viel Wasser zugegen ist); und da das Wasser in der gewöhnlichen concentrirten Schwefelsäure sehr entbasirt ist, so kann auch keine sehr merkliche Temperaturerhöhung eintreten.

In der Nordhäuser Schwefelsäure ist rauchende Säure und mithin mehr Säureprincip, als in der gewöhnlichen Schwefelsäure zugegen; darum kann auch in ihr keine Zersetzung der blauen Säure erfolgen, sie wird höchstens grün, wenn die blaue Säure nicht viel überschüssige rauchende Säure enthält, so wie die grüne Säure in die braune übergeht, wenn erstere in gewöhnliche concentrirte Schwefelsäure gebracht wird; und alles dieses erklärt sich sehr natürlich aus dem eben angeführten Grunde, und aus

dem größern Schwefelgehalt der grünen und braunen Verbindung.

Die Erscheinungen, welche durch die Einwirkungen der Alkalien und Erden hervorgebracht werden, lassen sich auch gut erklären, wenn man die Reaction des Säureprincips der Säuren und des Baseprincips der Alkalien und Erden Rücksicht nimmt; die durch diese Reaction hervorgebrachte Temperaturerhöhung wird eine solche Vertheilung des Sauerstoffs bewirken, daß viel schwefelige Säure u. s. w. entstehen muß.

Es laßt sich diese Erklärungsart durch alle ob angeführten Erscheinungen durchführen; ich übergehe sie aber, theils um nicht langweilig zu werden, theils um dem Vorwurfe zu entgehen, als ob ich das für ausgemacht gewiß und wahr halte, was nur noch zur Erklärung übrig blieb. Wenn man mit den gewöhnlichen Ansichten nicht ausreicht, muß man sich nach andern umsehen; ob übrige die hier aufgestellten Ansichten die richtigen sind, kann nur die Zukunft entscheiden.

Eine Bemerkung muß ich noch hinzufügen, die Berücksichtigung verdient: Betrachten wir die Eigenschaften der braunen, grünen und blauen Schwefelsäure, so finden wir in diesen Producten eine große Analogie mit Thomsons Sauerstoffschwefelsäure (Schwefelhaloid); und wenn gleich Davy in dieser letztern Verbindung den Sauerstoff nicht gerade laugnet, so ist er doch nach ihm noch nicht darzuthan. Hier haben wir aber eine Verbindung von ähnlicher Art, die zuverlässig Sauerstoff enthält, wie z. B. das Verbrennen des Phosphors in ihr und der rauchenden Schwefelsäure beweiset, indem Pho-

phorsäure entsteht und Schwefel-frei wird; und was immer wichtig genug ist, *diese Thatsachen sprechen doch nicht gegen die Analogie.*

Zum Schlusse bemerke ich nur noch, daß es mir nicht zum Vorwurfe gereichen kann, manche Versuche wiederholt zu haben, die schon bereits von mehreren Chemikern angestellt waren; allein um hartnäckige Behauptungen und Meinungen widerlegen zu können, war ich ein solches Verfahren meiner eigenen Ueberzeugung schuldig.

R e s u l t a t e.

- 1) Die rauchende Schwefelsäure ist keine Verbindung von schwefeliger Säure und Schwefelsäure, wie viele bisher angenommen haben; sie kann deshalb nicht durch die Verbindung dieser beiden Säuren, z. B. durch Destillation der gewöhnlichen Schwefelsäure mit Schwefel erzeugt werden.
- 2) Sie zieht keinen Sauerstoff aus der Atmosphäre an und verändert diese auf keine Weise.
- 3) Mit Wasser in Berührung gebracht, wird sie zur gewöhnlichen Schwefelsäure, wobei sie weder das Wasser noch die atmosphärische Luft zersetzt, noch sonst einen ponderablen Stoff verliert. In diesem Zustande kann sie durch bloße Entwässerung nicht wieder in die rauchende, wohl aber in die eisartige nicht rauchende Säure, die eine ziemlich wasserfreie gewöhnliche Schwefelsäure ist, zurückgeführt werden. Sie ist mithin auch keine concentrirteste Schwefelsäure.
- 4) Sie giebt mit Basen dieselben Salze, welche die gewöhnliche Schwefelsäure liefert, und während der

Entstehung derselben scheidet sich kein ponderabler Stoff ab.

- 5) Sie ist mithin eine gewöhnliche Schwefelsäure, die durch ein inponderables Agens in einen höhern, die Sauren characterisirenden, Zustand versetzt ist.
- 6) Sie geht mit dem Schwefel eigene, theils feste, theils flüssige Verbindungen von brauner, grüner und blauer Farbe ein, die viel Analoges mit der Sauerstoffschwefelsalzsäure (dem Schwefelhaloiden) haben, und vermittelst der gewöhnlichen, nicht rauchenden, Schwefelsäure und Schwefel nicht erzeugt werden können.
- 7) Phosphor verbrennt in der rauchenden Schwefelsäure, wie in der atmosphärischen Luft, es entstehen hiebei Phosphorsäure und Schwefel. Ob eine der braunen, grünen, oder blauen Schwefelsäure analoge Verbindung des Phosphors mit der rauchenden Schwefelsäure entstehe, ist noch zweifelhaft.

Anmerk. des Herausgebers.

Die vorhergehende höchst interessante Abhandlung stellt uns eine ganz neue Erscheinung dar in der chemischen Wissenschaft. Vom entscheidenden Einflusse auf dieselbe ist es, die Rolle näher zu bestimmen, welche das Wasser bei Verbindungen mit Körpern spielt, da, wie *Ritter* mit Recht sagte, im Grunde die ganze Chemie als Wasserwissenschaft angesehen werden kann. Der Leser wird sich hiebei mit Vergnügen an das erinnern, was *Berzelius* B. II. S. 315 d. J. sehr sinnreich über das basische Verhältniß des Wassers zu den Säuren sagt, so wie auch *Nasse's* eben mitgetheilte Bemerkung, S. 115 des vorhergehenden Hefes, nun mehr Licht erhält. Die Versuche mit Schwefelsäure an Volta's Saule (vergl. die des Hrn. v. Grotthufs in *Gehlen's Journ. der Chem. u. Ph.* Bd. 5^e S. 114) wären nun aus einem andern Gesichtspunkte mit sehr starken Batterien zu wiederholen.

Ueber
Gold- und Silberscheidung,
vom

Prof. SCHNAUBERT zu Moskau!

(Aus einem Schreiben des Akademik, Gehlen an den Herausg.)

— In der Sitzung der mathemat. - physikal. Klasse vom 27. Jänner hatte ich denselben Bericht über eine von Hrn. Prof. Schnaubert zu Moskau der Königl. Akad. der Wiss. mitgetheilte Abhandlung unter der Ueberschrift: *Versuche über die Gold- und Silberscheidung und einige neue Methoden, selbige auszuführen*, abzustatten.

Zuerst bestätigt der Herr Verf. Bucholz's im Jahre 1803 angestellte Untersuchungen über das Verhalten der Schwefelsäure zum Silber und Kupfer und die von ihm darauf gegründete Scheidungsart des Kupfers vom Silber (Gehlen's N. a. Journ. d. Chem. Bd. 1. S. 149 fg.) durch eigene Versuche, durch welche er zugleich die erforderliche Verhältnismenge einer englischen Schwefelsäure von 1,724 spec. Gewichts, (statt der von Bucholz angewandten Nordhäuser von 1,396,) ausmittelt, und nach deren Erfolg er der Meinung ist, die vortheilhafte Anwendbarkeit dieses Scheidungsverfahrens sey außer Zweifel.

Die leichte Auflöslichkeit des Silbers in der Schwefelsäure brachte Hrn. S. auf den Gedanken, daß solche auch mit Vortheil zur Scheidung des letztern vom Golde anzuwenden seyn möge. In einem ersten Versuche, in welchem 40 Gr. nur mit wenig Silber versetztes Gold mit 120 Gr. der erwähnten Schwefelsäure mehrere Stunden bis zum Sieden erhitzt gehalten wurden, war jedoch keine merkliche Menge Silber aufgelöst worden, obwohl das Gold auf der Oberfläche eine reinere und dunklere Farbe erhalten hatte. Als aber 94 Gr. einer aus 1 Th. holländischen Dukatengolde und 5 Theilen Silber verfertigten Legirung mit 120 Gr. Schwefelsäure behandelt wurden, so entwickelte sich viel schwefeligsäures Gas und das gebildete schwefelsaure Silber gerann nach dem Erkalten zu einer festen weißen Masse, in welcher das ausgeschiedene Gold sich als schmutziggelbe lockere Haufen befand. Letzteres wurde einige Mal mit vielem destillirten Wasser zum Sieden erhitzt, und dann noch so lange damit ausgewaschen, bis es von allem schwefelsauren Silber befreit war, worauf es getrocknet 25 Gr. wog und dadurch einen kleinen Hinterhalt von Silber zeigte, der durch nochmalige Behandlung mit etwas Schwefelsäure entfernt wurde.

Der Verf. glaubt, hiedurch ein einfaches, und bei dem geringeren Preise der Schwefelsäure wohlfeileres, Verfahren gefunden haben, Silber vom Golde, wenn letzteres, wie bei der Scheidung durch die Quart mittelst Salpetersäure, nur den vierten Theil der Legirung beträgt, zu scheiden. Er dachte nun darauf, dieses Verfahren noch vortheilhafter zu machen, dadurch, daß auch Legirungen von weniger

als $\frac{1}{4}$ Silbergehalt zu dieser Scheidung geschickt gemacht und so geringere Mengen von Schwefelsäure nothig würden. Dies glaubte er durch eine sehr feine Zertheilung der Legirung zu erreichen und suchte diese dadurch zu bewirken, daß er von einem Amalgam aus 52 Th. Dukatengold, 6 Th. Silber und 128 Th. Quecksilber letzteres durch Dunkelrothglühen verflüchtigte. Allein das zurückgebliebene silberhaltige Gold stellte nicht, wie erwartet wurde, ein feines Pulver dar, sondern kleine, zusammenhängende und weiche poröse Massen dar, auf welche die Schwefelsäure nicht merklich wirkte, und der Erfolg war nicht besser, als jenem Amalgam vor dem Ausglühen etwas feines Glaspulver zu besserer Zertheilung zugesetzt wurde, indem die Legirung auch auf diese Art in Blattchen und poröse Körner sich vereinigt hatte.

Der Verf. hoffte nun auch, wie das mit Silber versetzte Gold, so auch das mit Kupfer legirte durch Schwefelsäure von demselben scheiden zu können. Er behandelte deshalb 119 Gr. einer zu dünnen Blechen geschlagenen Legirung aus 1 Th. holländ. Dukatengold und nahe 5 Th. Kupfer mit einem Gemisch aus 400 Gr. der Anfangs erwähnten Schwefelsäure und 60 Gr. Wasser so lange in der Hitze, als noch eine Entbindung von schwefeligsäurem Gas erfolgte. Nach dem Erkalten befanden sich in der Flüssigkeit zwar Krystalle von schwefelsaurem Kupfer, allein die Legirung war doch nur auf der Oberfläche angegriffen und inwendig unverändert, und der Erfolg wurde nicht vollständiger, als der Rückstand nochmals mit dem vierfachen Gewicht Schwefelsäure erst zwei Stunden durch anhaltend in Siedhitze er-

halten worden war. In diesem letztern Versuche zeigte sich über der unangestrichenen Metallmischung eine rosenrothe trübe Flüssigkeit, die bei der Verdünnung mit Wasser sich gleich der Schwefelsäure erhitzte, jetzt, gegen das Licht gehalten, ins *Blaue* spielte, gegen den Schatten gehalten aber von feiner zertheiltem schwebenden Golde gelblich zu seyn schien: eine Beobachtung, an welche sich die von *Vauquelin* (S. dieses Journ. B. 5. S. 527) anreihet.

Nach dem Vorhergehenden versuchte der Verf. noch die Wirkung des zur anfangenden Rothe gebrannten Eisenvitriols auf die eben erwähnte Gold-Kupferlegirung. In einem mit dem Vitriol zu zwei Dritttheilen gefüllten kleinen Schmelztiegel wurden 112 Gr. der zu dünnen Blechen geschlagenen Legirung hineingedrückt und $\frac{1}{4}$ Stunden dunkel rothgegluht, worauf sich die Bleche mit einer dicken Rinde überzogen fanden, welche abgesondert wurde. Ein schwarzgrauer, spröder Kern, der sich in mehreren noch fand wurde durch eine zweite gleiche Behandlung ebenfalls ganz zerfressen. Fein zerrieben und mit der erforderlichen Menge Boraxglas zum Flusse gebracht, wurde ein Metallkorn erhalten, das sich beim Strich als zwölfkaratig zeigte, und die Legirung war also durch die angeführten Prozesse zu einer beträchtlichen Feine gebracht worden. Zur Ausführung im Großen ist statt des Boraxglases ein Fluß aus gleichen Theilen Salpeter, Pottasche und Glas vorgeschrieben, und mit diesem letztern Flusse soll auch das bei der Silberscheidung (durch die Fällung mit Kupfer) erhaltene Silberpulver, nachdem es vorher noch mit einer gesättigten Salpeterauslösung angefeuchtet und wieder getrocknet worden,

zusammen geschmolzen werden. — Man möchte wünschen, daß der Hr. Verf. auch noch das Verhalten der Schwefelsäure zu dieser durch den Vitriol zersetzten Legirung untersucht hätte.

Nach dem Erfolge der erzählten Versuche entwirft der Verf. im Fortgange seiner Abhandlung die Vorschriften zu der Ausführung jener drei Prozesse im Großen, und stellt zuletzt noch eine Vergleichung zwischen der Goldscheidung durch die Quart mit Salpetersäure und mit Schwefelsäure an.

Der letztern, bemerkt er, möchte man den Vorwurf machen wollen, daß eine zweimalige Behandlung mit Schwefelsäure nöthig sey, um das Gold rein zu erhalten; allein diese (und bisweilen eine noch öftere) sey auch bei der Salpetersäure erforderlich, wenn das Gold nicht einen zu starken Hinterhalt von Silber behalten solle.

Dann gedenkt er der Nebenvorthcile, welche beide Scheidungsarten gewähren. Bei der durch Salpetersäure beständen diese: 1) in der Gewinnung einer grünen Farbe, durch Fällung der bei der Zersetzung der Silberauflösung durch Kupfer erhaltenen Kupferauflösung mit Pottasche, und Wiedergewinnung von Salpeter aus der überstehenden Flüssigkeit; 2) oder in der Wiedergewinnung eines Theils der aufgewandten Salpetersäure durch kunstgerechte Destillation der bei der Scheidung erhaltenen Silberauflösung bis zur Trockene und darauf erfolgten Zersetzung des salpetersauren Silbers; 3) oder indem man die wie in 1. erhaltene Kupferauflösung in starken eisernen Kesseln sich zersetzen liesse, das niedergeschlagene Kupfer abschabe, und gahr mache, die gebildete salpetersaure Eisenauflösung aber in höl-

zernen Fässern bis zu Ansammlung einer gewis-
 Menge aufbewahre, die man dann in eisernen Pfän-
 nen bis zur dicklichen Beschaffenheit abdampfen, und
 aus diesem Rückstande durch Hitze die Salpetersäure
 austreiben soll *).

Die Wiedergewinnung eines Theils der auf-
 wandten Salpetersäure, sagt hierauf der Verfasser,
 sey zwar nicht zu leugnen; es sey aber damit mehr
 Verlust und Schwierigkeit verbunden, als es scheint.
 Die angewandte Schwefelsäure lasse sich zwar nicht
 eben so zum Theil wiedergewinnen; indessen lasse
 das, auf ähnliche Art wie in 1., gewonnene schwefel-
 saure Kupfer dieselbe Benutzung auf grüne Farbe
 zu, und bei der Scheidung durch Salpetersäure
 komme noch die Schwierigkeit in Betracht, daß
 solche von Salzsäure gereinigt werden müsse.

Dies ist eine gedrängte Darstellung des Inhal-
 der Abhandlung. Die dem Hrn. Verfasser eigenen
 Versuche tragen allen Anschein der Genauigkeit, und
 bieten einige neue Erfahrungen dar, und die von
 ihm gemachte Anwendung von der Silberscheidung
 auf die Goldscheidung ist treffend und ihm wohl
 auch eigenthümlich, obgleich schon *Darcet* oder
 vielmehr *Dizé* (*Gehlen's* N. allg. Journ. der Ch-
 mie, Bd. 5. S. 594.) sich der Schwefelsäure bedien-
 te, um den, bei der Scheidung mit Salpetersäure

*) Herr Prof. *Schnaubert* scheint bei diesem letztern Vor-
 schlage die Wirkung der Salpetersäure auf regulinisch
 Eisen, (oder des salpetersauren Eisenoxydes in Berührung
 mit solchem), sich nicht vergegenwärtigt zu haben, da
 dem hier wohl fast alle Salpetersäure zersetzt und Eisen-
 oxyd gebildet werden würde. G.

bleibenden Hinterhalt von Silber fortzuschaffen *). Es kann jetzt nur durch Versuche im Großen ausgemacht werden, ob die vorgeschlagenen Scheidungsarten vor den bisher üblichen wirklich Vorzüge haben werden und der Verfasser wünscht daher solche. Ich will unterdessen einige Bemerkungen über Schwierigkeiten bei der Ausübung der Processe selbst machen, welche mir einzutreten scheinen, und die der Verfasser, während er seine Aufmerksamkeit auf die Nebenvortheile richtete, nicht berührt hat.

Der von *Bucholz* angegebenen und vom Verfasser bestätigten Silberscheidung scheint, wenn die Schwefelsäure wohlfeil zu haben ist, selbst bei der Ausführung im Großen nichts entgegen zu seyn, in Münzen wenigstens, wenn in diesen solche Schei-

*) Diese Beobachtung scheint doch darzuthun, daß selbst eine kleine Menge Silber, die mit einer großen Menge Gold verbunden ist, durch die Schwefelsäure ausgezogen werden könne, wenn nur die Wirkungsfläche groß genug ist. Letztere wird durch die vorausgegangene Behandlung mit Salpetersäure für die nachher angewandte Schwefelsäure ohne Zweifel sehr vergrößert worden seyn. — Wahrscheinlich wird aber die Schwefelsäure auch schon bei einer geringeren Verhältnismenge des Silbers gegen das Gold, als 3 : 1 ihre Wirkung thun; der Hr. Verfasser hat gleich den Sprung von einer kleinen Menge Silbers zu dieser großen gemacht, ohne eine der Mittelstufen zu untersuchen. Auch bei der Scheidung mit Salpetersäure ist jene große Verhältnismenge des Silbers auch nur wegen vorhandenen *Kupfers* nothwendig, weil die Salpetersäure sich zu einer Legirung von Kupfer und Gold auf ähnliche Weise verhält, wie Hr. S. oben von der Schwefelsäure anführt.

nung öfter vorkommt. Auf Hütten aber, scheidet man, wird sie bei wohlfeilem Preise der Schwefelsäure nur dann eingeführt werden können, wenn des Kupfers gegen das Silber nicht zu viel ist, indem sonst die Scheidung durch das Abtreiben weit wohlfeiler ist; denn es läßt sich bei dieser nicht nur durch das Seigern der größte Theil des in der Legung befindlichen Kupfers gewinnen; sondern es wird dabei auch das bei der Scheidung durch Schwefelsäure zur Fällung erforderliche Kupfer erspart und das angewandte viel wohlfeilere Blei als Glatte größten Theils wiedergewonnen.

Was bei der Goldscheidung durch Schwefelsäure im Großen Schwierigkeiten machen zu können scheint, ist die große Schwerauflöslichkeit des schwefelsauren Silbers. Die nöthige Befreiung des Goldes von demselben durch Auswaschen *) in so manchen Zufällen unterworfenen, glasernen Gefäßen, welche Hr. S. dazu vorschreibt, könnte den Vortheil des geringeren Preises der Schwefelsäure bedeutend vermindern, (es wäre dann, daß man dazu, so wie besonders auch zu der Behandlung mit der Schwefelsäure, Gefäße von Platin nähme; besonders wenn man bedenkt, daß die vom Verfasser angeführte Schwierigkeit der nothwendigen Reinheit der Salpetersäure von Salzsäure nicht Statt findet,

*) Herr Prof. Schnaubert schreibt auch bei der Ausführung im Großen dazu *destillirtes* Wasser vor. Hatte er zu solcher selbst Gelegenheit gehabt, so würde er gewiß auf das gemeine Wasser gefallen seyn, das von etwazigen salzsauren Verbindungen durch etwas hinzugesetztes schwefelsaures Silber vorher befreiet werden kann. G.

sobald man sich erinnert, daß zu dieser Reinheit keine Fällung mit Silber nöthig ist, sondern daß dazu, bei der ersten Darstellung der Salpetersäure, nur einige Mal im Anfange der Destillation die Vorlage gewechselt werden darf, bis die übergehenden Tropfen die Silberauflösung nicht mehr trüben, indem die Salzsäure zuerst übergeht. Daß der erwähnten Schwerauflöslichkeit durch ein Uebermaass von Schwefelsäure abzuwehren seyn mögte, ist Erfahrungen über ähnliche Verhältnisse zu Folge nicht zu erwarten, wenigstens nicht in bedeutendem Maasse *), und dann ginge durch die grössere Menge der Vortheil der grösseren Wohlfeilheit grossen Theils wieder verloren. Es ist indess möglich, daß die gedachte Schwierigkeit mit den Gefässen in der That nicht so gross ist, als sie zu seyn scheint, besonders wenn man das Auswaschen des schwefelsauren Silbers nicht in den zur Behandlung mit Schwefelsäure vorgeschriebenen Glaskolben, sondern in Eimern aus Sanitätsgeschirr, Porzellan u. s. w. verrichtet. — Wollte man sich auf die Gewinnung einer grünen Farbe nicht einlassen, so würde, bei diesem Processe, die Fällung des schwefelsauren Silbers vortheilhafter mit *Eisen* geschehen.

In Hinsicht auf die von dem Verfasser vorgeschlagene Scheidung des Kupfers vom Golde, von welcher ich nicht weiss, ob der Fall ihrer Anwendung oft eintreten dürfte, würde bei der Ausfüh-

*) Schwefelsaurer Baryt, schwefelsaures Blei, z. B., sind in *concentrirter* Schwefelsäure auflöslich, schlagen sich aber wieder heraus, wenn die Auflösung mit Wasser verdünnt wird. G.

168 Schnaub. über Gold- u. Silberscheid.

tung im Großen wohl die große Menge von Fluß
welche zur Verglasung des Kupferoxydes wahrschein-
lich nöthig seyn wird, Schwierigkeit machen
besonders wegen der Schmelztiegel, von welchen man
auf Hütten und in Münzen meistens keine andern
dauerhaften von einiger Größe hat, als die schwar-
zen Passauer, welche nach den Angaben der Schri-
steller, (eigene Versuche habe ich darüber noch nicht
angestellt) zu Schmelzungen mit dergleichen Flu-
sen nicht geeignet sind. Auch scheint sie bei einer
beträchtlichen Menge des Vitriols und des Flußes
welche sie erfordert, des dabei verloren gehenden
oder doch nur durch eigene Processe wieder zu ge-
winnenden, Kupfers und die mancherlei Arbeit
welche damit verbunden sind, nicht besonders vor-
theilhaft zu seyn. Doch hierüber könnten nur wei-
tere, vergleichend berechnete, Versuche entscheiden

*) Wegen dieser erforderlichen großen Menge Fluß ist auch
die von *Andr. Thomson* angegebene Reinigungsart des Goldes
und Silbers mittelst Manganoxyd (*Gehlen's Journal*
für Chemie und Physik. Bd. 2. S. 692.) meiner Erfah-
rung nach nicht sehr practisch. G.

Ueber
das Gas
aus den
Aachener Schwefelquellen.

(Als Nachtrag zu Bd. 2, S. 163—189.)

Aus einem Schreiben des Hrn. Akademik. Gehlen an den
Herausg.

— Hr. Monheim ist so gefällig gewesen, mir ein Exempl. seiner Analyse der Bäder zu Burdscheid *) zu senden, welcher eine wiederholte Untersuchung des aus diesen, und denen zu Aachen, sich entwickelnden Gases beigefügt ist. Ich glaube daher, Ihnen um so mehr Einiges über letztere mittheilen zu müssen, als Hr. M. bemerkt, bei dieser neuen Untersuchung auf die von mir gemachten Erinnerungen Rücksicht genommen zu haben.

Hr. M. äußert am Schlusse seiner Abhandlung: wenn er auch nicht allen Einwürfen zuvorkommen, noch alle erdenkliche Zweifel heben können, so hoffe er doch die ihm bis jetzt bekannt gewordenen, und ins besondere die von mir geäußerten, aufgeklärt zu

*) Analyse des eaux thermales de Borcette, suivie de l'examen du gaz azote sulfuré dégagé des sources sulfureuses tant d'Aix-la-Chapelle que de Borcette. 1811. 8. VII. und 63 Seiten.

haben; und wenn deren dennoch übrig wären, so wünsche er, daß man nicht eher sich darüber auslasse, als bis man eben so viele Anzeigen und Beweise gegen die Existenz des Schwefelstickgases beibringen könne, als sich in den mitgetheilten Versuchen dafür fänden. Ich werde mich darauf beschränken müssen, zu zeigen, daß der Verf. sich über die Beweiskraft dieser Versuche täusche, da ich eigene Versuche, wegen Entfernung von ähnlichen Quellen, und weil ich noch nicht im Besitz der zu pneumatischen Untersuchungen erforderlichen Hilfsmittel bin, nicht anzustellen vermag.

Um das Gas aus dem Wasser zu erhalten, wurde eine Flasche unter dem Spiegel der Quelle mit Wasser gefüllt, dann in der Quelle selbst, den Hals nach oben gerichtet, ungefähr 15 Minuten geschüttelt, damit die beim Einfüllen des Wassers etwa absorbirte atmosphärische Luft entweichen möge, und hierauf, mit einem sehr breiten Glastrichter in der Mündung, umgestürzt befestigt, um so die vom Boden der Quelle aufsteigenden Gasblasen aufzufangen, wovon die Flasche in einigen Stunden gefüllt ist.

Um das erhaltene Gas zu analysiren, bringt der Verf. es über eine Auflösung des salpetersauren Silbers und läßt es darüber so lange stehen, bis der Umfang desselben nicht weiter vermindert wird. Die Silberauflösung wird dabei mit dunkelbrauner Farbe gefället. Das rückständige Gas läßt der Verf. mehrmals durch Kalkwasser treten, um die Kohlensäure abzuscheiden. Was nun noch von dem Gas übrig war, verhielt sich wie reines Stickgas, (der Verf. hat zum Beweise selbst den Versuch mit Erzeugung der Salpetersäure aus einem Gemische desselben mit

Sauerstoffgas durch die Electricitat angestellt,) ohne bei der Behandlung mit Sauerstoffgas im Voltaischen Eudiometer eine Spur von Wasserstoffgas zu zeigen. Dieß und ein späterhin zu erwähnender, auch dieses Mal noch mangelhaft angestellter, Versuch über das Verhalten des ganzen aus dem Wasser erhaltenen Gasgemisches mit Sauerstoffgas im Voltaischen Eudiometer, sind die Vordersätze, aus welchen der Verf. folgert: das aus der Quelle entwickelte Gas bestehe bloß aus Kohlensäure und Schwefelstickgas, und es befinde sich dabei kein Schwefelwasserstoffgas.

Sie werden Sich ohne Zweifel wundern, wie der Verf. jenes rückständige Gas noch im Voltaischen Eudiometer prüfen können, da das etwa vorhandene Schwefelwasserstoffgas zur Fällung der Silberauflösung verwandt worden seyn mußte, so gut, wie der Vfr. diese Fällung von der Zerlegung des Schwefelstickgases herleitet.

Es kommt weiterhin zu dem Einwurfe, daß sein vermeintliches Schwefelstickgas die Auflösungen des Goldes, Silbers, Kupfers, Bleies, Quecksilbers, Spießglanzes, Wismuths und Arseniks auf dieselbe Weise fälle, wie das Schwefelwasserstoffgas, daß also doch wohl letzteres hier eigentlich thätig seyn könnte. „So unwahrscheinlich, wie es war, in diesen Niederschlägen Schwefelwasserstoff zu finden, sagt er, da eben bewiesen worden, daß er in dem Gas, welches diese Niederschläge bildet, nicht vorhanden sey, so habe ich doch, um darüber nicht den mindesten Zweifel zu lassen, alle jene Niederschläge nach der Reihe untersucht.“ Wie aber geschah diese Untersuchung?

„Zu diesem Behuf brachte ich jeden dieser Niederschläge möglichst geschwind in ein ganz mit concentrirter Salpetersäure gefülltes kleines Fläschchen, das durch eine ebenfalls damit gefüllte Röhre mit einer in der pneumatischen Wanne stehenden, von Wasser erfüllten, Glocke in Verbindung war. Sobald die Niederschläge mit der Säure in Verbindung kamen, entwickelte sich eine große Menge Gas. Da ich glaubte, daß dieses zum Theil aus Salpetergas bestehe, ließ ich so lange Sauerstoffgas, Blase für Blase, hineintreten, bis keine Verminderung mehr erfolgte. Das nun noch rückständige, (angeblich aus den Niederschlägen entwickelte), Gas mit $\frac{1}{3}$ Sauerstoffgas in einem Eudiometer mehreren Entladungen stark geladener Leyden'scher Flaschen ausgesetzt, erlitt nicht die mindeste Verminderung; es enthielt also keine Spur von Wasserstoffgas.“

Hätte der Verf. doch einen Gegenversuch mit einem Niederschlage angestellt, den er durch eigens bereitetes Schwefelwasserstoffgas bewirkte! Es würde sehr überflüssig seyn, wenn ich weiter auseinander setzen wollte, daß nach der bekannten Wirkungsart der concentrirten Salpetersäure auf durch Schwefelwasserstoff bewirkte Niederschläge selbst unter solchen Umständen, durchaus kein anderer Erfolg zu erwarten war. Ich habe darauf nur noch in der Anmerkung zu *Berzelius's* Abhandlung (Bd. 2. Seite 161) hingewiesen, und Hr. *Monheim* kennt diese Wirkungsart auch recht gut, da er sich der concentrirten Salpetersäure als Reagens gegen den Schwefelwasserstoff bedient. Auch darauf darf ich kaum aufmerksam machen, wie der Verf. seinem Schwefelstickgas gewissermassen ein Doppeltseyn zu-

signet. Erst behält er *Stickgas* übrig, von dem dann, der Annahme nach, zersetzten Schwefelstickgas, wenn er das aus der Quelle entwickelte Gas mit einer Metallauflösung behandelt; und nachher hat er zum zweitenmal den *Schwefelstickstoff* in dem dabei erhaltenen *Niederschläge*, aus welchem er ausdrücklich durch die Salpetersäure Stickgas sich entwickeln lässt, das aber von der Zersetzung dieser Säure selbst herrührt.

Es ist schwer zu begreifen, wie der Verfasser in solche Selbsttäuschungen fallen und darin beharren können, da er selbst anführt, daß man Schwefelwasserstoffgas erhalte *), wenn jene Niederschläge, statt mit concentrirter Salpetersäure, mit verdünnter Schwefelsäure, oder Salzsäure, behandelt werden. Aber er ist schon so voreingenommen, daß er es als durch letztere Säuren *gebildet* annimmt, darum, weil die Salpetersäure solches nicht gab. Eben so geben auch die Alkalien, von welchen er das vermeintliche Schwefelstickgas absorbiren lassen, mit jenen beiden verdünnten Säuren Schwefelwasserstoff; dieß soll aber ebenfalls davon herrühren, daß die Verbindung des Schwefelstickstoffs mit den Alkalien so wenig innig ist, daß sie schon durch die Einwirkung des Lichtes, der Wärme, der Luft oder des Wassers zersetzt werde und ihren Stickstoff fahren lasse. Ich kann den Verfasser nur bitten, eine solche Verbindung *in dem Augenblick ihrer Berei-*

*) „*Unter andern*“, drückt sich der Verfasser aus. Erhielt er wirklich noch *aufserdem* etwas, wenn er den Versuch genau anstellte und die atmosphärische Luft der Einbündungsgefäße ganz ausschloß?

tung in eine mit Quecksilber gefüllte Glocke aufsteigen zu lassen und dann zu sehen, ob sie dem Licht ausgesetzt Stickgas entwickelt; ferner zu einer solchen über dem Quecksilber stehenden eben bereiteten Verbindung Salzsäure, oder Schwefelsäure treten zu lassen, um hierauf durch genaue Prüfung zu entscheiden, ob das entwickelte Gas Stickgas enthalte, oder blos Schwefelwasserstoffgas sey. Er führt keinen solchen Versuch an.

Ich glaube, Sie werden das Gesagte hinreichend finden, zu zeigen, daß des Verfassers neue Versuche keinesweges die Existenz des Schwefelstickgases darthun, sondern vielmehr für die des Schwefelwasserstoffgases in Verbindung mit Stickgas sprechen. — Herr Professor *Stromeyer* in Göttingen schrieb mir unter dem 23. Septemb. v. Jah. a. daß sich das von ihm neuerdings untersuchte schwefelige Gas der Eilsener Quellen ganz so verhalte wie das angebliche Schwefelstickgas. Wenn man es aber mit einer bestimmten Menge Wasserstoffgases versetze und dann mit einer angemessenen Menge Sauerstoffgases im Eudiometer verpuffen lasse, so erhalte man den unbezweifelten Beweis für die Schwefelwasserstoffnatur desselben, (durch die grössere Raumverminderung, als sie nach dem zugesetzten Wasserstoffgas allein erfolgen konnte).

Sie sehen, daß hiedurch die in meinem früheren Aufsatz S. 183 genommene Rücksicht bestätigt wird. Herr M. hat auch dieses Mal den Versuch nicht so angestellt, wie Hr. Str. nach von *Humboldt's* und *Gay - Lussac's* Vorschrift gethan; er setzte dem aus dem Wasser erhaltenen Gasmisch

nur noch gleich viel Sauerstoffgas zu und liefs dann im Voltaischen Eudiometer die Ladungen einiger Leydener Flaschen durchschlagen, wobei er aber, (nach den Correctionen für Temperatur und Druck), keine Verminderung bemerkte, obgleich diese bei einem Gemische von 1 Kubikzoll Wasserstoffgas, 3 Kubikz. Sauerstoffgas und 9 Kubikz. Stickgas nach einer Entladung nahe 1 Kz. betragen haben soll. Diese Gröfse der Absorption bei jenem Verhältnifs von Wasserstoffgas ist nach von Humboldt's und Gay-Lussac's Beobachtungen zu bezweifeln, (Gehlen's N. allg. Journ. d. Chemie. Bd. 5. S. 55;) sie könnte nur etwa den vierten Theil so grofs gewesen seyn. Aber hievon auch abgesehen, so läfst sich über diesen Punkt nicht entscheiden, indem der Verfasser gar keine Data giebt, nach welchen man eine Berechnung anlegen könnte; denn er führt nicht an, wie grofs die Absorption bei der Behandlung eines bestimmten Gasvolums mit salpetersaurem Silber gewesen ist.

Auch aus einer andern Zerlegungsart, die der Verf. anwandte, ist dafür nichts zu ziehen. Er liefs nämlich 23 Kz. Gas, aus 100 Kz. Wasser durch Sieden unter sorgfältiger Ausschliessung der atmosphärischen Luft entwickelt, vier Wochen unter öfters wiederholtem Schütteln über Quecksilber stehen, bis neues Quecksilber darin nicht mehr anliefe und also das schwefelige Gas zerlegt war. Es zeigte sich keine Verminderung des Volums. Kalkwasser absorbirte 6, 5 Kubikzoll, und die übrigen 16,5 sollen reines Stickgas gewesen seyn. Bemerken Sie hier wohl, dafs das Gas am Volum nicht

vermindert wurde, daß es aber nach dem Vfr. bei der Zersetzung durch salpetersaures Silber stark vermindert wird. Dieses entspricht ganz dem angewandten Mittel: im letztern Fall wurde das Schwefelwasserstoffgas eingesogen, im erstern zersetzt, wobei es, wie wir wissen, keine Raumveränderung erleidet. Der Vfr. aber giebt sich über diesen verschiedenen Erfolg keine Rechenschaft. Was glaubt er, daß die Silberauflösung einsaugè, da er sie das Schwefelstickgas nur zersetzen läßt, und diese Zersetzung, nach der zweiten Zerlegungsart, ohne Umfangsverminderung erfolgt?

Einige

Bemerkungen

über

*Herrn Configliachis Prüfung meiner Theorie
der electrischen Meteore;*

von

J. J. PRECHTL;

kais. königl. Direktor und Profess. in Wien.

Herr Configliachi hat in diesem Journale Bd. 2. S. 69 f. einige Einwürfe gegen meine Theorie der atmosphärischen Electricität *) vorgebracht. Er findet weder ihr Prinzip gehörig begründet, noch soll sie der Erklärung der Erscheinungen gehörig Genüge leisten. Was den ersten Punkt betrifft; so hält er die Hypothese der electrischen Atmosphären, auf welche sich dieselbe gründet, für unstatthaft, indem nach der *Franklin'schen* und *Symmer'schen* Theorie die Körper nur dann mit einer electrischen Atmosphäre umgeben wären, wenn sie electrirt sind.

Unter der Form der electrischen Atmosphären spreche ich aber von der Natur der electrischen Wirkungsart der Körper in ihrer Berührung. So lange wir nicht im Stande sind, in das Wesen der Kon-

*) Gehlens Journ. für Chem. u. Phys. 8. Bd. 2. Heft. S. 297.

struction der Materie und ihrer Veränderung zu blicken; so lang ist es erlaubt, rathlich, ja nothwendig sich die Wirkungsart der Körper auf einander durch Sphären ihrer ursprünglichen und speciellen Anziehungen, durch deren Gegenwirkung eine electriche Polarität entsteht, vorzustellen. Ich habe daher in meiner Abhandlung (a. a. O.) gesagt: „die Fundamentalserscheinungen des Galvanismus sind eben so viele directe Beweise für die Existenz dieses electrischen Nimbus.“ Jeder Körper ist mit einer electrischen Atmosphäre umgeben, heist also nichts anders, als jeder Körper pflanzt seine Individualität noch ausserhalb seiner Grenze fort, bildet um sich, (damit ich kurz spreche) eine *Individualitätssphäre*. Wenn daher die beiden Individualitätssphären (electrische Atmosphären) zweier Körper, deren Natur verschieden ist (bei ihrer Berührung oder Annäherung) in einander treten: so streben beide nach Assimilation, welches Streben sich dem Inneren der Körper selbst mittheilt, weil ihre Individualitätssphären ihr integrierender Ausfluß sind.

Dieses Streben zweier heterogener Körper bei ihrer Berührung, in einander überzugehen, die Zweifachheit der Individualität aufzuheben, erscheint uns unter der Form des *Galvanismus*. Da bei diesem Streben die Zweifachheit selbst aber noch fortwährt, indem jede Individualität sich nach ihrer ganzen Lebenskraft vor ihrem Tode zu behaupten sucht: so erscheint in jenem Assimilationsstreben ein Gegensatz, eine Polarisirung, welche uns als Electricität überhaupt nach ihren zwei in die Erkenntniß fallenden Polen, der positiven und negativen, erscheint und welche so lang anhält, als noch Galvanismus vor-

handen ist; die aber in dem Augenblicke verschwindet, und in die Polarisirungen von Wärme und Licht übergeht, in welchen das Streben zur Assimilation, zur Identification ihrer Individualitäten, befriediget ist *).

Dieses ist, was ich unter electricher Atmosphären-Wirkung verstehe, und was für einen oder den ändern Zweck auf eine mehr sinnliche, also, vielleicht für den Geist des Zeitalters mehr beifällige, Weise mittelst der Wirkungsart einer den allgemeinen Gesetzen der Anziehung unterworfenen Flüssigkeit vorgestellt werden kann, wie es in meiner Abhandlung geschehen. In diesem Sinne kann man also sagen: Zink hat um sich eine electriche Atmosphäre von geringerer, Kupfer eine solche Atmosphäre von grösserer Dichtigkeit; indem nun beide Metallstücke einander berühren, so treibt die dichtere die dünnere zurück, dringt in sie ein, und diese wird daher genöthiget, sich auf der entgegengesetzten Seite des Zinks im mehr (als natürlich) verdichteten Zustande anzuhäufen, wodurch hier positive und im Gegensatze mit derselben, an der äusseren Fläche des Kupfers, negative Electricität erscheint. Auf dieselbe Art wird dagegen das Kupfer positiv in Berührung mit Gold, wenn letzteres eine dichtere Atmosphäre um sich hat, als das Kupfer.

Bei kleinen einzelnen Stücken erfolgt diese Wirkung nur in der Berührung; aber schon in der Entfernung, wenn zwei Stücke von bedeutend grösser

*) Ueber diese Materie späterhin in einem eigenen Werke, wovon ich schon in einer andern Abhandlung (in Gilberts Annalen der Phys. 1810. 5tes St.) gesprochen.

Differenz, z. B. beide Pole einer Voltaischen Säule einander gegenüber treten; endlich schon in grosser Entfernung, wenn die heterogenen Massen selbst gegen jene ungeheuer gross sind, wie bei den Weltkörpern. Die Anziehung, welche diese gegeneinander ausüben, kann nicht anders, denn als der Effekt ihres electricischen Gegensatzes angesehen werden, der durch die Verschiedenheit ihrer Massen und Qualität bestimmt wird. So verhält sich die Erde negativ gegen die Sonne (daher das Sonnenlicht wärmend, desoxydirend) und positiv gegen den Mond (daher das Mondenlicht kalt und oxydirend). Die Schwere der Körper gegen die Erde ist also auch selbst nichts anders, als ihre electricische Anziehung innerhalb der electricischen Atmosphäre der Erde; und die specifische Schwere der Körper ist durch ihren individuellen electricischen Gegensatz gegen die Erde selbst bestimmt. Immer alsdann muß also Electricität (erkennbare, relative) aus dem tellurischen Nimbus (der Individualitätssphäre der Erde, welche durch ihre Atmosphäre selbst dargestellt ist) hervortreten, als Theile dieses Nimbus ohne Zwischenübergang gegeneinander in Gegensatz treten. Und darum sind Wolken, Schnee, Hagel, Regen, Winde, Luftströme, fallende und steigende Körper aller Art nur *Mittel*, hie und da Electricität aus der Individualitätssphäre der Erde hervortreten zu machen. Diefs ist die Grundlage meiner Theorie; gegen dieses Prinzip vermögen weder *Symmers* noch *Fränklines* Theorie zu streiten.

Vielleicht söhnet sich Herr Configliachi mit mir aus, wenn er nun sieht, daß ich, auf der einen Seite den (unmittelbaren) Einfluß der Formänderungen

des Wasserdampfes auf die Erzeugung der atmosphärischen Electricität läugnend, auf der andern auf eine bei weitem wichtigere und unbezweifelte Entdeckung des großen und verehrungswürdigen *Volta* (die der Electricitätserzeugung durch Berührung) nicht nur alle atmosphärische Electricität, sondern alle Electricität in der Welt überhaupt, so wie alle Phänomene der Schwere, des Magnetismus, und der allgemeinen Gravitation gründe. (Worüber künftig mehr.)

Herr Configliachi bemerkt ferner (9), daß ich die Intensität der Electricität des tellurischen Nimbus nicht hätte nach dem verkehrten einfachen Verhältnisse der Entfernungen vom Mittelpunkte, sondern nach dem quadratischen bestimmen müssen. Allein hievon konnte in meiner Abhandlung keine Rede seyn, da es sich dort keineswegs um quantitative Bestimmungen handelte, es also genug war anzudeuten, daß die Dichtigkeit mit der Höhe abnehme, und jenes Verhältniß nur Beispiels- und Erklärungsweise, ohne irgend etwas Quantitatives daraus zu folgern, angenommen ist. Das quadratische Verhältniß der Distanzen bestimmt übrigens die Größe des electricen Effectes im Hervortreten der Electricitätsmassen eben so wenig, als die Dichtigkeit der Luft in verschiedenen Höhen, nur das Quantitative der Anziehung selbst von einem Mittelpunkte aus.

In Betreff des zweiten Punktes behauptet Herr Configliachi (S. 75) daß eine Menge Thatfachen mit den Grundsätzen meiner Theorie im Widerspruche stehen. Ich wäre sehr begierig, diese Thatfachen, nach welchen ich seit Jahren schon vergebens gesucht habe, näher kennen zu lernen. Die fünf von

Herrn Configliachi angegebenen Fälle widerstreiten dagegen meiner Theorie nicht im geringsten.

Der 1te Einwurf, daß die Atmosphäre an heiteren und warmen Tagen immer positiv sey (meiner Theorie gemäß); daß sie dagegen negativ erscheinen müßte, wenn ein Wind von schiefer Richtung von oben nach unten bliese, ist leicht zu heben. Denn aus meiner Abhandlung und Theorie folgt von selbst, daß an diesen Tagen das Aufwärtsströmen der Luft, nicht also ein Niederwärtsströmen (das höchstens eine augenblickliche Variation, oder eine Verminderung der Divergenz bewirken könnte) die Präpotenz in der Wirkung habe.

Den 2ten Einwurf, daß die Electricität heiterer Tage ihr Maximum gegen Mittag erreiche, und von da an wieder zurückgehe; daß aber nach meiner Theorie dieses Maximum erst Nachmittag eintreten müsse, weil um diese Zeit die Verdunstung am stärksten sey, widerlegt die Erfahrung. Das Maximum der Divergenz des Electrometers tritt, nach meinen eigenen Beobachtungen, bei ganz heiteren Tagen immer nach Mittag ein. Man muß hiebei auf die Entstehung der Wolken und andere Nebeneinflüsse Rücksicht nehmen. Wenn um Mittag Wolken und Dünste die Sonne verdecken oder schwächen, oder durch eine andere Ursache die Temperatur abnimmt; so wird schon um diese Zeit, oft auch noch früher, das Maximum der Divergenz eintreten. Ferner muß man hiebei nicht die Tageszeit, sondern den höchsten Stand des Thermometers berücksichtigen, weil diesem die Verdunstung proportional ist, wenn anders die Luft bei dieser Temperatur nicht schon mit Feuchtigkeit gesättiget war; der

höchste Stand des Hygrometers muß also in diesen Fällen die höchste Divergenz des Electrometers begleiten. Ich führe statt Allem aus einer der neuesten Abhandlungen *de Luc's* *) folgende Worte dieses aufmerksamen Naturforschers an. „Als Resultat einer Reihe von Beobachtungen, die von *Saussüre* bei *Genf* mit einer unten mit einem Electrometer versehenen *Wetterstange* angestellt worden, ergiebt sich Folgendes: Gewöhnlich vermehrte sich die Electricität vom Aufgang der Sonne bis *Nachmittag*, wie es die positive Divergenz der Kugeln anzeigte. Sobald das *Hygrometer* anfing, eine reelle Abnahme der Feuchtigkeit anzuzeigen, näherten sich die Kugeln und in der Zeit, als der Thau sich zeigte, war das electriche Gleichgewicht (durch Neutralisirung der positiven Electricität mittelst der negativen) wieder hergestellt.“ S. meine Abhandl. a. a. O. S. 291.

*) *De Luc* on some meteorological phenom. etc. Journal de Nicholson. Dec. 1810. Biblioth. britann. 1811. Octob. S. 97 fg. Prechtl.

Die schönsten Beobachtungen über die electriche Perioden hat Herr Dr. *Schübler* in diesem Journ. B. III, S. 123 f. mitgetheilt und dieselben auf eine scharfsinnige Weise mit den barometrischen und magnetischen Perioden zusammengestellt. Als der Hr. Verf. obiger Abhandlung dieselbe schrieb, konnte er diese Beobachtungen noch nicht benutzen; indess sind sie seiner Ansicht nicht ungünstig. Denn die Electricität steigt nach Sonnenaufgang und Sonnenuntergang und erreicht wenige Stunden nach denselben ihr Maximum, also gerade in der Periode, wo Dünste aus der Erde aufsteigen und Morgennebel, oder Abendnebel sich erheben. d. H.

Der 5te Einwurf bedarf keiner Erörterung, da er sich von selbst durch dasjenige hebt, was §. 15, 27, 28, 29 meiner Abhandlung gesagt worden. Daß an heiteren Wintertagen die Electricität sich oft stärker zeigt, als im Sommer, stimmt allerdings mit meiner Theorie überein, da bei heiterem Himmel die Ausdünstungen des Bodens und der *Thiere* in der Nahe des Electrometers um so *verdichteter* in kalter *sehr trockener* Luft erhoben werden, daher eine starke positive Electricität hervorbringen müssen. Um sich davon zu überzeugen, stelle man sich im Freien in die Kalte und halte das Electrometer in der Hand; sodann stelle man es für sich auf ein Stück Eis, und halte sich etwas in der Ferne. Im ersteren Falle zeigt es positive Electricität; im letztern ist es ruhig.

Am bedeutendsten scheint der 4te Einwurf zu seyn, daß niedersinkende Nebel positive Electricität anzeigen, obgleich sie nach meiner Theorie negative darstellen sollten. Allein diese Gewichtigkeit ist nur scheinbar, und klärt sich leicht durch den Vorgang auf, der dabei stattfindet. Wenn sich Wolken niedersenken und negative Electricität bewirken: so geschieht dieses in der Regel, indem die Luftsäule unter ihnen sich durch Condensation in einen engeren Raum zusammenzieht (m. Abhandl. a. a. O. §. 29, 30, 31.). Die Wolke sinkt also nieder, ohne daß dabei eine Strömung aufwärts erfolgt. Sobald aber bei ungeminderter Elasticität der unteren Luft der obere Nebel sich condensirt und für seine Schicht zu schwer wird: so senkt sich diese mit Wasser geschwangerte erkaltete Luftmasse (die keine Wasserbläschen, sondern wirkliche auser-

fein getheilte, durch die feuchte Luft im Schweben erhaltene Wassertröpfchen enthält, s. m. Abhandl. über Volta's Theorie des Hagels, *Gehlen's Journ. der Ch., Phys. etc.* 7. Bd. 2. H. §. 6.) nieder und drückt eben soviel Luft aus der Stelle; daher ein Aufwärtsströmen der unteren und wärmeren Luft nach oben, sowohl in senkrechter Richtung als nach den Seiten, (gerade wie in einem warmen Zimmer, in welches man von oben kalte Luft hinein läßt) erfolgen und positive Electricität anzeigen muß, so lange, bis durch die negative Electricität der langsam niedersteigenden Luftmassen, und die positive der langsam aufwärts sich bewegenden eine Neutralisirung und Ruhe, sowohl im Electrometer als in der unteren Atmosphäre erfolgt. Denn ist der Nebel einmal auf der Erde angelangt, und die Atmosphäre übrigens nur in Ruhe, so bemerkt man in demselben keine Electricität mehr: ebenso wenig bemerkt man diese Electricität, wenn der Nebel durch Erkältung gleich über der Erdoberfläche selbst entsteht, und auf derselben, ohne weitere Bewegung, bei bleibendem Thermometer- und Hygrometerstande liegt, wie ich aus meinen eigenen Beobachtungen weiß.

Herrn Configliachi's 5ter Einwurf endlich, daß auf höheren Berggipfeln die Electricität größer sey, als an tieferen Orten, ist in der Regel der Erfahrung entgegen. *Staussire's* Beobachtungen hierüber habe ich schon in meiner Abhandlung a. a. O. §. 10. angeführt. Daß übrigens in der Nähe kalter mit Schnee bedeckter Berggipfel, durch die Niederschlagung des von aufsteigenden Strömungen in ihre Nähe geführten Dunstes, in welchem Falle oft plötzlich an und über ihnen, bei einer nach dem Hygrome-

ter vorher trockenen Luft, Wolken und Nebel entstehen, in diesen Fällen eine bedeutende Electricität sich am Electrometer offenbaren könne, leide keinen Zweifel und ist meiner Theorie völlig angemessen.

Man sieht hieraus, daß Herrn Configliachi Einwürfe meine Theorie nicht widerlegen, und daß er, ein eben so thätiger als einsichtsvoller Physiker ohne Vortheile für eine Meinung die Sache betrachtend, sich selbst sehr leicht dieselben hätte beantworten können. Wie aber Herr Configliachi am Schlusse seiner Abhandlung noch sagen konnte, die ununterbrochene Einsaugung von Electricität durch das mit einer Kerze bewaffnete Electrometer sei nach meiner Theorie ein schwer begreifliches Factum, indem die Luft nicht nur von unten nach oben, sondern von allen Seiten nach der Flamme hinströme, nimmt mich nach dem, was ich bereit in meiner Abhandlung über diese Theorie, so wie in meiner früheren über Volta's Theorie des Hagel (a. a. O.) darüber gesagt habe, um so mehr Wunder, als es bekannt ist, daß der aus einer brennenden Kerze bald mehr bald weniger hoch aufsteigend und jeder äusseren Luftbewegung nach unten und nach oben folgende Strom von Rauch und Luft sowohl an Schnelligkeit als Masse, die übrigen an der Kerzenflamme Statt findenden Strömungen bei weitem übertreffe, und daß nach meiner Theorie horizontale Strömungen und Bewegungen keine Electricität erkennbar machen können. — Ferner wird Hr. Configliachi jederzeit künstlicher Weise am Electrometer Electricität hervorbringen können, wenn dabei die Bedingungen der auf- und absteigenden

den Electrometerdrath berührenden Luft und Dünste dieselben sind, wie in der Natur, so daß dabei nicht die eine Wirkung (des Niedersteigens) durch die andere (des Aufsteigens), wie vorhin bemerkt worden ist, aufgehoben wird.

Uebrigens glaube ich bemerken zu müssen, daß meine Theorie nicht am Pulte entstanden, sondern die Frucht von Beobachtungen ist, die ich 5 bis 6 Sommer hinter einander in einer für Gewitterbeobachtungen insbesondere sehr günstigen Gegend zu machen Gelegenheit gehabt habe.

Ich will endlich diese Bemerkungen mit einer Stelle *de Luc's* aus der vorerwähnten neuesten Abhandlung desselben schliessen, die dazu beitragen kann, mein Mißvergnügen über die bestehende Gewittertheorie und das Bestreben, an ihre Stelle etwas genügenderes zu setzen, zu rechtfertigen und in welcher man die Worte wieder finden wird, die ich selbst in meiner Abhandlung über die electriche Meteore a. a. O. S. 280–81, so wie in meiner Widerlegung von Volta's Theorie des Hagels a. a. O. S. 231 fg. im Wesentlichen gesagt habe.

„Eine Wolke, sagt de Luc, ist nichts anders, als ein dicker Nebel und ein so vollkommen leitendes Mittel, daß auch die mächtigste Electrisirmaschine nicht für einen Augenblick in diesen leitenden Dünsten Electricität anzuhäufen im Stande wäre. Sie würde sich augenblicklich in die feuchte Luft verbreiten und in den umgebenden Körpern verlieren. Man nimmt zwar an, die Wolken seyen mit trockener Luft umgeben, folglich isolirt, und demnach die Electricität, die sie durch irgend eine Ursache erhalten haben, zurückzuhalten im Stande.

Allein eben hierin liegt die Täuschung; sie verschwindet aber leicht, wenn man zu beobachten Gelegenheit hatte, was auf Gebirgen vorgeht. Ich habe mich oft in den Thälern der Alpen und auf niedrigeren Gebirgen befunden, während sie mit Gewitterwolken beladen waren, welche hie und dort auf dem feuchten Boden auflagen, so daß man nicht begreifen konnte, wie möglicher Weise diese Wolken die Electricität an sich halten, selbst wenn man wüßte, auf welche Art dieselbe sich darin anhäufen konnte. Und doch sah man aus diesen Dunstmassen häufige, vom Rollen des Donners begleitete, Blitze hervorbrechen. Dieses Rollen des Donners für eine Vervielfältigung desselben Schalls von einer Wolke zur andern anzunehmen, ist eine Fiction, die nicht besser ist, als jene der Poeten und Maler, wenn sie uns die Götter auf einer Wolke sitzend vorstellen. Es ist gewiß, daß einen Augenblick vor der Erscheinung des Blitzes in einer Wolke, die mit der feuchten Luft und dem feuchten Boden in Berührung steht, keine Anhäufung des electricen Fluidums vorhanden seyn konnte.“

A n a l y s e
e i n e s
u n g e w ö h n l i c h e n H a r n s ,

VON
 HERRN Prof. WURZER.

In Auszuge übersetzt aus dessen Prorektoratsprogramme, Marburg, 1810. von *Hildebrandt*.

Der untersuchte Harn war von einem Manne, der einige und dreissig Jahre alt und seit vielen Jahren mit mancherlei körperlichen und Seelenleiden behaftet war. Insbesondere quälte ihn die Erinnerung an eine Gonorrhoea virulenta, die er sich in seinem vier und zwanzigsten Jahre zugezogen hatte, und von welcher er noch immer mit vieler Angst schlimme Folgen befürchtete, zumal seitdem er Ehemann einer von ihm sehr geliebten Gattin war. Während eines katarrhalischen, durch Erkältung entstandenen Hustens, der schon in Abnahme war, fand er an einem Morgen seine beiden Brüste geschwollen, und etwas hart, doch ohne beträchtlichen Schmerz. Die Geschwulst verging in fünf Tagen, dagegen erhielt sein Harn eine ungewöhnliche Beschaffenheit, welche sechs Tage fort dauerte.

Der Harn hatte ein weisses milchiges Ansehen, und war etwas zähe.

Schwefelsäure und Salzsäure schlugen aus demselben eine geronnene kaseähnliche Masse nieder, welche nicht in Alkohol, auch nicht in Essigsäure, aber in gewässerter Schwefelsäure, aufgelöst wurde.

Auch durch Siedhitze entstand in dem Harne eine Gerinnung; bei fortgesetztem Sieden wurden die geronnenen Klümpchen dichter und hingen sich an die Wände des Gefäßes.

Lauge von ätzendem Kali, auch die von ätzendem Natrum, lösete die geronnene Masse mit Entbindung von Ammonium auf; in der letzteren nahm dieselbe eine rothe Farbe an.

Salzsäure, in die kalische Auflösung getropft, fällte daraus eine schwarze Masse, welche erwärmt, wie Fett, zerging.

In gelinder Wärme trocknete die geronnene Masse zu einem gelblichen, halbdurchsichtigen und dem Harne nicht unähnlichen Körper aus.

Durch trockene Destillation lieferte die geronnene Masse Wasser, kohlen saures Gas, gekohltes Wasserstoffgas, Ammonium, Oel *), Essigsäure **) ;

*) Ohne Zweifel brandiges.

H.

**) Im Original steht: *Acidum acetosum*, indem der Verfasser *Chaptal's* Unterscheidung in *Acidum acetosum* und *aceticum*, annimmt. Demnach sollte es in der Uebersetzung *essigte Säure* heißen. Ich habe aber lieber: *Essigsäure* gesetzt, 1) weil jene deutsche Benennung, ja selbst die ganze Unterscheidung noch nicht allgemein angenommen, 2) weil, wenn auch die Unterscheidung gültig ist, doch noch zweifelhaft ist, ob die brandige Säure aus organischen Körpern *Acidum aceticum* oder *acetosum* sey.

H.

Der Rückstand war eine schwammige, schwer einzuschernde, Kohle.

Die endlich daraus entstandene Asche wurde in Salpetersäure aufgelöst; aus dieser Auflösung schlug Ammonium viel phosphorsaure Kalkerde nieder.

Aus der geronnenen Masse, wie sie durch Schwefelsäure aus dem Harn abgesondert worden war, mit Salpetersäure übergossen und erhitzt, wurden Stickgas, salpeterhalbsaures Gas und kohlensaures Gas bald entbunden. Die übrigen Producte waren: Wasser, salpetersaures Ammonium und eine dem Fette nicht unähnliche Substanz *). Der Rückstand in der Retorte enthielt Sauerkleesäure, welche in einem Theile desselben durch eingetröpfeltes Kalkwasser angezeigt wurde **). Einem andern Theile zugesetztes Ammonium schied Oel ab. Dem dritten Theile wurde reines Kali zugesetzt; Geruch und Reagentien offenbarten, daß Ammonium sich entband; mit Hülfe der Wärme stiefs die Flüssigkeit Dunst von Acidum zoonicum ***) aus.

Alle diese Versuche zeigen deutlich und offenbar die Gegenwart des Käse in diesem Harn. Aber er unterschied sich auch ausserdem beträchtlich von

*) Ohne Zweifel hat also der Verfasser zwei Untersuchungen der geronnenen Masse mit Salpetersäure angestellt; eine mit dem pneumatischen, die andere mit dem Destillationsapparate. H.

**) Wahrscheinlich mit Fällung. Aber auch Phosphorsäure fället das Kalkwasser. Eine Auflösung von schwefelsaurem Kalk würde die Sauerkleesäure sicherer anzeigen. H.

***) Im Originale *zootonicum*. H.

192 Wurzers Analyse eines ungewöhnl. Harns

dem Harn eines gesunden Menschen, indem er eine viel kleinere Quantität *Harnstoff* (Urée), und, wie die nach *Thenard* gemachte Analyse desselben zeigte, viel *Benzoësäure*, ungefähr den neunhundertsten Theil seines Gewichts, enthielt.

Der Harn, welchen *Caballe* *) untersucht hat, enthielt ebenfalls einen dem Käse ähnlichen Stoff, allein, abgesehen davon, daß dieser von einer Frau war (einer Wittwe, welche ehemals zwei Kinder geboren hatte), so zeigte dieser, nach der Abscheidung des käsigen Stoffes, vom gesunden Harn sich nicht verschieden.

*) *Gehlen's neues allg. Journal der Chemie.* V. 6. S. 665.

Eine
n e u e A r t H a r n s t e i n
 unter dem Namen
Blasenoxyd (oxyde cystique) *)
 beschrieben

VON
WILLIAM HYDE WOLLASTON.

In Auszuge übers. aus den *Annales de chimie* LXXVI. S. 21,
 von Hildebrandt.

Man kannte bisher fünf Arten der Harnsteine:

- 1) die *Harnsteinsäure* (*Acide lithique*, nachher besser *urique* genannt), zuerst untersucht von *Scheele* **);

*) Diese Benennung scheint auf jeden Fall nicht ganz schicklich zu seyn, einmal weil sie nicht anzeigt, ob von einem Oxyd in der Gallenblase, oder in der Harnblase die Rede sey; sodann weil dieses Oxyd sich im Harn schon erzeugen kann, ehe er in die Harnblase gelangt. H.

**) S. *Scheele's* Unters. des Blasensteins übersetzt in *Crell's* neuest. Entdeck. in der Chemie III. S. 227. §. 4. 6. 7. Mit dieser kommt *Pearson's Harnoxyd* (s. dessen Versuche über die Mischung der Blasensteine übers. in *Crell's chem. Annalen*. 1798. I. 1. S. 297. 384. 474. und in *Scheerer's allg. Journal für die Chemie*. I. 1. S. 39) sehr nahe überein. H.

- 2) den sauerkleeausen Kalk;
- 3) den phosphorsauren Kalk;
- 4) das dreifache Gemisch aus Phosphorsäure, Ammonium und Talkerde;
- 5) den schmelzbaren Harnstein, welcher aus der Verbindung der beiden letzteren Gattungen entsteht.

Vor etwa fünf Jahren lernte ich zuerst eine andere Art fester Masse in den Harnwegen kennen, welche offenbar von, jeder der obengenannten verschieden ist, fand aber bis itzt unter vielen sogenannten Harnsteinen diese Art nur zweimal.

Diese Art Harnsteine nähern sich im äussern Ansehen viel den dreifach zusammengesetzten aus phosphorsaurer Ammoniumtalkerde, sind aber dichter (plus compactes), als jenes Gemisch zu seyn pflegt. Sie bestehen nicht aus deutlich unterschiedenen Blättchen, sondern erscheinen als eine durchaus vereinigte krystallisirte Masse. Daher kommt es, daß anstatt der undurchsichtigen Weisse, welche man an den schmelzbaren Harnsteinen findet, die aus vielen kleinen mit einander verbundenen Krystallchen bestehen, diese eine ins gelbliche fallende Halbdurchsichtigkeit haben, verbunden mit einem besonderen schimmernden Glanze (éclat brillant), dem eines Körpers ähnlich, welcher eine stärker brechende Dichtigkeit hat.

Durch trockene Destillation im freien Feuer geben diese Steine kohlensaures Ammonium von stinkendem Geruche *) theils liquide, theils fest, und

*) Ohne Zweifel vermöge des damit gemischten brandigen Oels. II.

ein stinkendes im Wasser sinkendes brandiges Oel, wie man es gewöhnlich aus thierischen Stoffen erhält; Der Rückstand ist eine schwarze schwammige Kohle, in viel kleinerer Quantität, als von Harnsteinen aus Harnsteinsäure.

Auf der Kohle vor dem Löthrohre geben diese Steine einen besonderen Geruch, der von dem, welchen die Harnsteinsäure auf derselben giebt, leicht zu unterscheiden ist, auch nur in einem gewissen Augenblicke des Versuchs mit dem der Blausäure einige Aehnlichkeit hat, übrigens eigenthümlich stinkend ist, ohne daß dieser Geruch mit irgend einem andern verglichen werden könnte, welchen andere thierische Stoffe auf die gleiche Weise geben.

Eben diese Harnsteine werden von den meisten in der Chemie gewöhnlichen Auflösungsmitteln angegriffen, ausgenommen Wasser, (wenn dieses nicht vielleicht eine sehr kleine Quantität auflöst,) Alkohol, Essigsäure, Weinsteinsäure, Citronensäure und mit Kohlensäure gesättigtes Ammonium. Namentlich werden sie aufgelöst von Salzsäure, welche eine beträchtliche Quantität in sich nimmt, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Sauerkleesäure, Kali, Natrum, Ammonium, Kalkwasser; selbst von mit Kohlensäure gesättigtem Kali und Natrum. Dahor dienen die letzteren auch nicht sowohl, diesen Stoff aus seinen Auflösungen in Säuren zu fällen, als das kohlensaure Ammonium.

Zur Fällung dieses Stoffes aus den kalischen Auflösungsmitteln dienen am besten Essigsäure und Citronensäure, da sie selbst ihn nicht auflösen. Die

Weinsteinsäure *) kann bei dem Kali eine scheinbare Fällung verursachen, weil sie mit diesem das bekannte schwerauflöshche Gemisch, welches überschüssige Weinsteinsäure enthält (un sur-tartrate **) zusammensetzt.

Die Gemische aus diesem Stoffe und Säuren krystallisiren sich leicht in kleinen divergirenden Nadeln, welche sich leicht im Wasser auflösen, wenn sie noch keine grössere Erhitzung erlitten haben.

Das Gemisch aus demselben mit Salzsäure läßt schon in der Hitze des siedenden Wassers seine Säure fahren.

Das Salz, welches dieser Stoff mit der Salpetersäure bildet, giebt keine Sauerkleesäure und nimmt keine rothe Farbe an, wie dieses die Harnsteinsäure mit der Salpetersäure thut. Aber es wird durch Erhitzung bräunlich, und allmählig dunkelfarbiger, endlich schwarz.

Die Mischungen mit Kalien geben durch Abdampfung kleine körnige Krystalle, deren Gestalt sich nicht genauer bestimmen liefs, wegen der zu kleinen Quantität, welche bei der Absicht, die mit dem kleinen Vorrathe dieses Stoffes anzustellenden Versuche zu vervielfältigen, diesen Mischungen gewidmet werden konnte.

Als ich einer heissen Auflösung dieses Stoffes in Kalilauge destillirten Weinessig zusetzte, erfolgte zwar nicht sogleich ein Niederschlag; aber in der Abkühlung entstanden nach und nach kleine Kry-

*) Auch die Sauerkleesäure.

IF.

**) *Tartarus*, oder *Kali tartaricum acidulum*.

H.

alle, in denen ich nur die Gestalt platter sechsseitiger Tafeln erkennen konnte. Vielleicht hatte das Kali doch einigen Antheil an dieser Bildung, denn auf der Oberfläche einer der beiden Steine zeigten sich anders gestaltete, fast kubische, Krystalle.

Da dieser Stoff so geneigt ist, sich mit Säuren und Kalien zu mischen, so scheint daraus hervorzugehen, daß er ein Oxyd sey; wirklich beweiset auch die Kohlensäure, welche bei der trocknen Destillation sich aus ihm entbindet, daß er Oxygen enthalte. Aber die Quantität des Oxygens ist nicht hinreichend, ihm die Eigenschaften von Säure zu geben, und er wirkt auf keine Weise auf das Lackmuspapier *). Ich bin daher genöthiget, diesen Stoff als ein Oxyd **) zu betrachten, und da jene beiden Steine aus der Harnblase sind hervorgezogen worden, so scheint es schicklich, diesem Stoffe den Namen *Blasenoxyd* (*oxide cystique*) zu geben.

*) Dieses kann auch schon deswegen nicht stattfinden, da dieses Oxyd im Wasser nicht auflöslich ist. H.

**) Auf einer niedrigeren Stufe, als die der Säure. H.

thierische Oekonomie zu äussern; das andere Princip die extractartige Materie habe eine doppelte Eigenschaft, nämlich eine blasenziehende Wirkung auf die Haut, und eine giftige, wenn sie in das Verdauungs- oder Blutsystem gebracht werde.

Hr. Robiquet bemerkt, dass da diese extractartige Materie selbst aus 2 Substanzen bestehe, einer gelben und einer schwarzen, denen Hr. Beaupoil auf gleiche Art, eine sehr wirksame Blasenerregende Kraft zuschreibt, es doch schwer anzunehmen sey, dass 3 verschiedene Substanzen so wenig verschiedene Eigenschaften besitzen, und er vermuthet, dass die so auffallende Wirkung der Canthariden einer einzigen Materie zugehören möge. Nach dieser Voraussetzung unternahm er eine grosse Anzahl von Versuchen, welche nun ausführlicher dargestellt werden sollen.

Untersuchung der blasenziehenden Materie.

Gröblich zerstoßene Canthariden wurden mit destillirtem Wasser gekocht. Die erhaltene Abkochung war von einer rothbraunen Farbe, röthete das Lackmuspapier und war in einem hohen Grade blasenziehend. Da also das Wasser die blasenziehende Materie auszog, so wurde die Abkochung mit der nämlichen Portion Canthariden so oft wiederholt, bis das Wasser nichts mehr aufnahm. Der getrocknete Rückstand gab, durch Behandlung mit Alkohol, eine grüne Tinctur, die der Luft ausgesetzt wurde, um durch eine langsame Verdunstung die in ihr aufgelösten Substanzen zu erhalten.

Durch dieses Verfahren wurde ein grünes flüssiges keinesweges blasenziehendes Oel abgeschieden, das auf die Lippen gebracht, keine Entzündung bewirkte. Man hat also bisher mit Unrecht diesem Oele eine blasenziehende Eigenschaft zugeschrieben.

Das blasenziehende Princip mußte sich demnach ganz in der wässrigen Abkochung aufgelöst befinden. Zur möglichen Abscheidung desselben wurde die Abkochung zur Consistenz eines weichen Extracts verdunstet, und nach Angabe des Hrn. Beaulé mit Alkohol behandelt. Dieser trennte das Extract in 2 sehr verschiedene Theile, einen schwarzen unauflöslichen und einen andern gelben, zähen und sehr auflöslichen. Der im Alkohol auflösliche Theil war stark blasenziehend und durch öftere Behandlung des unauflöslichen Rückstandes selbst mit kochendem Alkohol, unter öfterem Umrühren mit einer glasernen Röhre, wurde alles darin Auflösliche abgeschieden, worauf die zuletzt rückständige schwarze Materie, gänzlich von dem blasenziehenden Princip befreit, zurückblieb.

Jetzt kam es darauf an, auszumitteln, ob diese ganze im Alkohol auflösliche Materie blasenziehend wirke, oder nur ein Theil davon. Es fand sich an dem rectificirten Schwefeläther ein zum Zwecke führendes Mittel. Als nämlich der gelbe im Alkohol auflösliche Antheil des wässrigen Extractes in einer hermetisch verschlossenen Flasche anhaltend mehrere Stunden mit Aether geschüttelt wurde, erweichte er sich, und der Aether nahm eine schwach gelbe Farbe an. In den abgegossenen und der Luft ausgesetzt sich verflüchtigenden gelblichen Flüssigkeit, setzten sich nach und nach kleine glimmerartige Plättchen ab.

Nach der gänzlichen Verdunstung wurde der Rückstand mit kaltem Alkohol übergossen, welcher die gelbe Materie aufnahm, ohne auf die kleinen krystallinischen Plättchen merklich zu wirken. Letztere auf Papier gesammelt und getrocknet, waren im Wasser unauflöslich, auflöslich hingegen im kochenden Alkohol, woraus sie sich aber beim Erkalten in krystallinischer Form wieder absonderten. Diese glimmerartigen Plättchen besaßen nun die blasenziehende Eigenschaft im vorzüglichsten Grade; denn als Hr. Robiquet ohngefähr den 100. Theil eines Grans auf der äußersten Spitze eines Papierstreifens befestiget an den Rand der innern Lippe brachte, so bildeten sich bald kleine Blasen. Ueberzeugt hiedurch das blasenziehende Princip rein dargestellt zu haben, brachte Hr. Robiquet auf die angegriffene Stelle ein wenig Salbe um die Wirkung des untersuchten Products aufzuhalten, oder doch wenigstens zu vermindern, allein indem die Salbe zerging, verbreitete sie jene kleine Quantität, die angewandt worden war, über eine beträchtliche Fläche und so entstanden an beiden Lippen Blasen, mit wässriger Feuchtigkeit angefüllt. Selbst nur einige Atome dieser Substanz in 2 bis 3 Tropfen Mandelöl aufgelöst und vermittelt eines kleinen Stückchen Papiers über dem Arm befestiget, hatten nach Verlauf von 6 Stunden eine Blase von der Gröſse des Papiers gebildet, so daß kein Zweifel mehr obwaltete, daß diese Substanz die blasenziehende sey.

Die gelbe Materie aus der man mittelst Aether das blasenziehende Princip (denn so nennt es Herr Robiquet) ausgezogen hat, zeigt keine Spur dieser Eigenschaft mehr.

Diese Resultate stimmen nicht mit denen des Hrn. Beupoil überein; die Ursache davon findet sich in seiner Art zu untersuchen. Deun da er zur Extraction der Canthariden blos warme Infusionen anwandte, das blasenziehende Princip aber an sich selbst im Wasser unauflöslich ist und nur durch Vermittelung einer andern Substanz nämlich der gelben Materie darin enthalten seyn kann, so folgt hieraus, daß man es durch dieses Mittel nicht anders gänzlich ausziehen kann, als dadurch, daß man ihm die möglichste Stärke giebt, besonders wenn man bedenket, daß das grüne Oel, welches sich in dem Rückstande der mit Wasser behandelten Canthariden findet, als ein fetter Körper eine große Verwandtschaft gegen dieses Princip äußert, weil es so leicht in den Oelen auflöslich ist.

Indefs muß bei dem oben angeführten Verfahren zur Abscheidung des blasenziehenden Principes vermittelst Alkohols aus dem wässerigen Extracte dasselbe so weit, als es füglich nur geschehen kann, entwässert werden, damit nicht durch dem Alkohol sich einmischende Feuchtigkeit ein Antheil der schwarzen Materie mit aufgelöst werde. Befolgt man diese Vorsicht und wendet eine hinreichende Menge gut rectificirten heißen Alkohol an; so hat man nicht zu befürchten, daß die schwarze Materie angegriffen wird.

Hieraus ergibt sich nun zur Genüge, daß blos aus der im Wasser und Alkohol auflöslichen Materie vermittelst Aethers, das blasenziehende Princip rein und als ein besonderer Körper dargestellt werden könne, und weder das grüne Oel noch die schwarze Substanz blasenziehend wirken; ferner daß die-

ser Körper (das blasenziehende Princip) der im Wasser unauflöslich und nur vermittelt der gelben Materie darin auflöslich ist, sich im kochenden Alkohol auflöst, daraus in krystallinischen Plättchen sich absondert, endlich in allen Verhältnissen sich mit den Oelen vereinigt, durch welche letztere Eigenschaft sehr gut das Verfahren gerechtfertigt wird, welches man in den Apotheken täglich bei der Bereitung blasenziehender Präparate anwendet.

In dem 2ten Abschnitte seiner Abhandlung erzählt Hr. Robiquet einige Versuche, die er zur Ausmittlung der Natur der freien Säure in den Canthariden angestellt hat.

Untersuchung der Säure in den Canthariden.

Der kalt bereitete wässerige Auszug der Canthariden röthete auch nach mehreren Filtrationen beständig das Lackmuspapier und gab mit Kalkwasser, sauerkleesaurem Kali und Bleizucker einen Niederschlag. Wurde die Säure durch Ammoniak gesättigt, so entstand auf der Stelle ein körniger krystallinischer, ein wenig gelblicher Niederschlag und in der überstehenden Flüssigkeit bewirkte das Kalkwasser keinen Niederschlag mehr. Hieraus nun glaubt Robiquet folgern zu können, daß die Phosphorsäure, welche anfänglich durch Kalkwasser in der Flüssigkeit angezeigt wurde, Theil an dem durch die Sättigung mit Ammoniak erhaltenen Niederschlage nehme, weil man sie nachher nicht wieder in der Flüssigkeit antrifft; da aber auf der andern Seite lediglich das Ammoniak die freie Säure bindet, so kann nach Herrn Robiquet's Meinung diese freie

Säure keine bloße Phosphorsäure seyn, wie auch Beupoil vermuthet hatte *).

Wenn man die Eigenschaften des krystallinischen Niederschlages untersucht, so findet man, daß er mit ätzendem Kali zusammengerieben viel Ammoniak entwickelt, daß er sich leicht im destillirten Essig auflöst und daß, wenn man zu dieser Auflösung einige Tropfen essigsaures Blei setzt, sich ein weißer Niederschlag bildet, der vor dem Löthrohre behandelt, nach dem Erkalten, polyedrische Krystalle liefert, welche das phosphorsaure Blei bezeichnen. Man sieht hieraus, daß der bei der Sättigung mit Ammoniak bewirkte Niederschlag ein dreifaches Phosphorsalz ist.

*) Durch diesen Versuch wird indess noch nicht bewiesen, daß die in dem Canthariden-Aufgusse befindliche freie Säure, durch welche, wie Robiq. weiter unten zeigt, phosphorsaure Talkerde aufgelöst ist, keine Phosphorsäure sey; denn der ganze durch Sättigung der freien Säure mit Ammoniak entstandene Antheil des phosphorsauren Ammoniaks kann sich mit der phosphorsauren Talkerde zum 3fachen Phosphorsalze verbinden, so daß nichts von dem phosphorsauren Ammoniak in der Flüssigkeit zurückbleibt, und folglich das Kalkwasser auch keine Phosphorsäure anzeigen kann. Doch sagt auch schon Klaproth in seinem mit Wolf herausgegebenen chemischen Wörterbuche I. B. S. 545 bei Erwähnung der Beupoil'schen Versuche. Zwar scheint in dem Canthariden Aufgusse die Säure, welche die Röthung des Lakmus bewirkt, einige Aehnlichkeit mit der Phosphorsäure zu besitzen; doch kommt sie nicht in allen Eigenschaften mit derselben überein, und vor der Hand muß es unentschieden bleiben, ob sie zu einer der bekannten Säuren gehöre, oder als eine eigenthümliche Säure betrachtet werden müsse.

Um hierauf die andere Grundlage dieses dreifachen phosphorsauren Salzes zu bestimmen, wurde eine gewisse Menge desselben geglüheth, um das Ammoniak zu verjagen und der Rückstand mit Schwefelsäure behandelt. Die Auflösung, die bis auf einige Flocken vollständig bewirkt wurde, gab abgeraucht eine gallertartige Masse, aus der sich, nachdem zuvor die freie Säure, welche die Krystallisation verhinderte, entfernt worden, ein bitteres Salz krystallisirte, welches alle Eigenschaften der schwefelsauren Talkerde besaß.

Der Cantharidenaufguss enthält demnach phosphorsaure Talkerde, durch eine freie Säure, die keine Phosphorsäure ist, aufgelöset, und dieses phosphorsaure Salz scheidet sich beim Zusatze von Ammoniak als ein *dreifaches* phosphorsaures Salz ab. Dieses Resultat entging Hr. Beupoil bei seiner ausführlichen Analyse der Canthariden; denn er erwähnt dieses Salz nicht, ohngeachtet es sich in sehr grosser Menge darin findet.

Herr Robiquet suchte nun die freie Säure in dem Aufgusse der Canthariden zu bestimmen, und nach vielen vergeblichen Versuchen gelangte er endlich durch folgendes einfache Verfahren zum erwünschten Zwecke. Er behandelte die zerstoßenen Canthariden mit Aether von 60°; der Aether nahm bei dieser 2 bis 3 Tage dauernden Maceration derselben eine schmutziggelbe Farbe an. Er goß hierauf die ätherische Tinctur hell ab in eine flache Schale, wo der Aether, während des Verdunstens, ein gelbrothliches Oel absetzte und nach der ganzlichen Verflüchtigung noch ein wenig ungefarbte, von der öligen Materie abgesonderte, Flüssigkeit zurückließ.

Diese Flüssigkeit färbte das Lackmuspapier stark, wurde durch kein Fällungsmittel niedergeschlagen, und gab bei der Destillation ein saures Product, welches die Eigenschaften der Essigsäure besaß. Es ist unnöthig zu erinnern, daß derselbe Aether nichts von Säure bei seiner Verdunstung zeigte, wenn er nicht zur Maceration der Canthariden war angewandt worden.

Da die erhaltene Essigsäure vielleicht von dem gewöhnlich zur Tödtung dieser Insecten angewandten Essig entspringen könnte, so nahm Hr. Robiquet, um diesem Einwurf zu begegnen, frische Canthariden, von denen er überzeugt war, daß sie noch keinem Einfluß einer fremden Substanz unterworfen gewesen waren. Nachdem er sie in einem Möser zerquetscht und in eine Glasretorte gebracht hatte, mit Beobachtung aller nöthigen Vorsichtsmaasregeln, nahm er die Destillation im Marienbade vor *). Das Product, welches sich in der Vorlage verdichtet hatte, war etwas milchigt und stark mit dem Geruche der Canthariden, der jedoch nicht durchdringend war, erfüllt; es röthete das Lackmuspapier, allein die Wirkung war nicht sehr schnell. Die erdigen und metallischen Salze brachten in dieser Flüssigkeit keinen Niederschlag hervor. Man sieht hieraus, daß dieses Product Essigsäure enthält, aber nur in sehr geringer Menge. Indefs geben die Menge Abkochungen der frischen Canthariden keine unzweideu-

*) Robiquet bemerkt nicht, ob diese Destillation mit Zusatz von Wasser unternommen wurde, und ist dieses nicht der Fall gewesen, so kann die erhaltene Essigsäure gar wohl auch erst aus ihren Bestandtheilen erzeugt worden seyn.

tigen Zeichen einer eben so bestimmten Säuerung, wie die der käuflichen Canthariden. Die dadurch veranlassten neue Ungewissheiten machten neue Untersuchungen nothwendig. Zu dem Ende machte Hr. Robiquet eine Abkochung der frischen Canthariden und rauchte dieselbe nach vorheriger Filtration zur Syrupsdicke ab, wobei sich ein, dem Ansehen nach, erdiger Bodensatz absonderte, viel reichlicher und verschieden von dem bei gleicher Behandlung der alten Canthariden. Der mit kaltem Wasser gehörig abgewaschene Bodensatz zeigte sich als ein körniges gelbgraues Pulver, röthete mit ein wenig Wasser benetzt das Lackmuspapier, knirschte zwischen den Zähnen, hatte einigen Geschmack, verbreitete auf glühenden Kohlen den Geruch nach einer thierischen Materie und verhielt sich, nach den von Hrn. Robiquet damit angestellten Versuchen, ganz wie Harnsäure, mit ein wenig phosphorsaurer Talkerde und thierischer Materie verbunden.

Es ist interessant, sagt Hr. R., daß diese Insecten, welche eine so ausgezeichnete Wirkung auf die Urinwege haben, in ihrer Zusammensetzung sich dem Urin analog zeigen. Indefs bemerkt er, daß die alten Canthariden nicht dieselben Producte lieferten. Er traf darin keine Urinsäure an und hätte er sie nicht mehreremale mit frischen Canthariden erhalten, so würde er dieses Resultat für sehr zweifelhaft halten.

Bei einem der vorhergehenden Versuche erwähnte Hr. R., daß der mit Canthariden behandelte Aether als Rückstand, ausser der erwähnten Säure, eine gelbrothe ölige Flüssigkeit hinterließ. Er behandelte sie mit realisirtem kaltem Alkohol,

und als dieser keine merkliche Wirkung äufserte, so schritt er zur Anwendung der Wärme; aber die ölige Materie vereinigte sich schmelzend in Kügelchen, ohne aufgelöst zu werden. Der Alkohol hatte sich jedoch ein wenig gefärbt und setzte nach dem Erkalten eine große Menge glimmerartiger Plättchen am Boden ab, die Robiquet für blasenziehendes Princip erkannte; es war blos mit einer kleinen Menge fetter Materie vereinigt, von welcher er es durch wiederholtes Auflösen im kochenden Alkohol befreite.

Was die andere Substanz anbetrifft, so war sie wirklich eine-fette Materie, welche alle Eigenschaften der fixen Oele besaß, und sich durch ihre Unauflöslichkeit im Alkohol von dem grünen Oel unterschied, von dem vorher die Rede war. Sie ist nicht blasenziehend und ein neuer bei der Analyse der Canthariden zu berücksichtigender Stoff.

Die Erhaltung eines gelben Oels aber durch Anwendung des Aethers aus den Canthariden erregte die Aufmerksamkeit des Hrn. R. um so mehr da er dasselbe nach keiner andern Methode finden konnte. Einige Versuche machten ihn geneigt zu glauben, daß dieses Oel, ob es gleich unauflöslich im Alkohol ist, einen Theil der gelben Materie ausmache, und also vermittelt dieser mit im Alkohol auflöslich werde.

Hr. R. verspricht eine zweite Abhandlung über diesen Gegenstand zu liefern, welche die Resultate einer besondern Zerlegung eines jeden der hier erwähnten Körper enthalten soll, und wünscht, daß auch andere sich mit der Untersuchung der Cantha-

riden beschäftigen mögen, damit mit Sicherheit die arzeneiliche Kraft eines jeden der Producte der Canthariden ausgemittelt werde.

Nachschreiben des Uebersetzers.

Einige Versuche, die ich mit den Canthariden angestellt habe, zeigten mir die Richtigkeit des Verfahrens Robiq. mittelst Schwefelathers ein besonderes Princip rein daraus darzustellen, welches von allen andern Bestandtheilen der Canthariden verschieden ist, und als der eigentliche blasenziehende Stoff betrachtet werden kann. Zur Ausziehung aller im Wasser löslichen Theile der Canthariden mußte die Abkochung damit 6mal wiederholt werden, der wässerige Auszug ging ganz klar durchs Filter, nahm aber bald eine dunkle Farbe an, und wurde ganz leimicht und undurchsichtig. Zur Extractdicke abgeraucht und mit absolutem Alkohol digerirt, nahm dieser einen Theil davon auf und liefs, nach der Verdunstung desselben, den aufgelösten Antheil gelblichbraun gefärbt zurück. Schwefelather nahm aus diesem Rückstande die vorerwähnte Substanz auf und liefs, nach seiner Verdunstung in einer gelinden Wärme, einen gelben hin und wieder krystallinischen Rückstand, der von der anhängenden gelben Flüssigkeit durch kalten Alkohol befreit, sich ganzlich in kochenden Alkohol auflösen liefs. In einem andern Versuche, wo mit absolutem Alkohol ein gesättigter Cantharidenaufgufs bereitet worden und durch die Destillation der Alkohol wieder abgeschieden wurde, konnte ich aus dem geistigen Ex-

tract durch Schwefeläther das blasenziehende Princip nicht rein abscheiden; denn der Aether nahm eine ganz dunkelbraune Farbe an und gab, nach der Verdampfung, einen eben so gefärbten Rückstand, der sich wieder gänzlich im Alkohol auflösete. Eben so wenig konnte ich aus einem mit gewöhnlichem Alkohol bereiteten geistigen Extract den erwähnten Stoff durch Aether rein abscheiden, und es scheint schlechterdings nöthig zu seyn, sich dazu des wässrigen Auszugs zu bedienen. Bei der Verdampfung der geistigen Extraction verbreitete sich ein äußerst widriger Geruch, der in seiner Nähe heftiges Kopfweg und Uebelkeit erregte. Die Canthariden, deren ich mich zu meinen Versuchen bediente, waren in den Sommermonaten 1811. gesammelt und ohne Einfluß einer fremden Substanz geblieben. Vielleicht bin ich bald im Stande über diesen Gegenstand mehr bekannt zu machen, wann erst meine Versuche, die die ich seit einiger Zeit mit den Canthariden angestellt habe, gehörig vollendet seyn werden.

B - m

Resultate der Versuche
über den
Phosphor,

VON
TRENARD.

(Uebers. aus den Annales de Chimie, 1812. S. 109 f.)

1. **D**er sehr oftmals destillirte Phosphor, der reinste, den man sich noch verschaffen konnte, enthält immer Kohle.

2. Wenn der Phosphor nur wenig Kohle enthält, so kann er fast so weiß und durchsichtig als Wasser werden; wenn er aber sehr viele Kohle enthält, so ist er roth.

Der rothe Rückstand, den man beim Verbrennen des Phosphors in der Luft, oder im Oxygen-gas, erhält, ist nichts als Phosphorkohle.

3. Läßt man den Phosphor schmelzen und ihn langsam erkalten, so erhält man ihn sehr durchsichtig und farbelos.

Setzt man den Phosphor einer Hitze von 50° und darüber aus und läßt ihn plötzlich erkalten, so wird er schwarz wie Kohle. Diese Farbe rührt von einer eigenthümlichen Anordnung seiner Grundtheilchen her. Der schwarze Phosphor wird, wie-

ler durchsichtig und farbelos, wenn er, aufs Neue geschmolzen, langsam erkaltet. Er kann abwechselnd farbelos oder schwarz nach Willkür erhalten werden, oftmals nach einander. Es ist zu bemerken, daß der schwarze Phosphor seine Farbe einige Zeit lang behält, nachdem er in Fluß gekommen.

4. Es giebt kein rothes Phosphoroxyd; was einige Chemiker als rothes Oxyd betrachteten, ist bloß Phosphorkohle; es giebt nur ein einziges Phosphoroxyd, das weiß ist.

5. Im Augenblicke, wo Schwefel und Phosphor sich verbinden, bildet sich immer geschwefeltes Wasserstoffgas, sey es vermöge des wahrscheinlich mit diesen zwei verbrennlichen Körpern vereinigten Wasserstoffes, oder vermöge eines Antheils Wasser, das man zwischen die Grundtheilchen eindrungen annehmen könnte und das mit großer Leichtigkeit zersetzt wird durch Schwefelphosphor.

6. Wenn man zusammen erhitzt 2 Gr. Phosphor und zwei Grammen Schwefel, so veranlaßt ihre Verbindung eine gewaltsame Verpuffung.

7. Diese Verpuffung entsteht selbst unter Wasser, wenn es in Kochhitze ist. Ihr geht die Entwicklung einer Menge Schwefelwasserstoffgas vor und zu gleicher Zeit bildet sich viel phosphorige und Phosphor-Säure.

8. Man kann Schwefel und Phosphor ohne Gefahr unter Wasser vereinen, es bloß 40—50° heiß wendend, oder auch Schwefel in einer Glasrohre schmelzend und Phosphor hinzuwerfend in kleinen Stücken. Bei dem letzten Verfahren bemerkt man,

dass jedes Stückchen Phosphor ein sehr lebhaftes Zischen erregt.

9. Wenn man recht trockenen Phosphor unter einem mit Quecksilber gesperrten Gefäße in Berührung mit Luft bringt: so verschluckt er nur eine sehr kleine Menge Sauerstoffgas selbst innerhalb 24 Stunden und bald hört der Phosphor auf zu leuchten; lässt man aber ein wenig Wasser unter die Glocke treten, so wird der Phosphor wieder leuchtend und die Luftverschluckung erfolgt in sehr kurzer Zeit. Die Erscheinung rührt daher, dass im ersten Falle der Phosphor sich mit einer Lage phosphoriger Säure bedeckt, welche sich seiner Berührung mit der Luft widersetzt, statt dass im zweiten Falle, bei Auflösung der phosphorigen Säure im hygrometrischen Wasser, die Verbrennung so lange dauert, als Sauerstoff da ist. Man könnte glauben, das Wasser spiele hier eine andere Rolle, es sey nöthig zur Natur der phosphorigen Säure; aber ich habe mich vom Gegentheile überzeugt.

10. Das Stickgas löset nur überaus wenig Phosphor auf: 6 Litres Stickgas (bei gewöhnlicher Temperatur und Barometerstand) lösen höchstens 5 Centigrammen Phosphor auf; man begreift daraus, warum die Verbrennung des Phosphors darin so langsam ist, mit einer so schwachen Luftentwicklung begleitet. Phosphoriges Stickgas nimmt denselben Raum ein, als das darin enthaltene reine Stickgas. Das Gas wird zersetzt, wenn man es mit Quecksilber schüttelt; es entsteht daraus ein wenig Phosphorquecksilber. Es wird gleichfalls zersetzt, wenn man es mit reinem Wasser schüttelt.

11. Phosphor, langsam an der Luft verbrannt, giebt nicht allein phosphorige Säure, sondern auch Kohlensäure, vermöge der im Phosphor enthaltenen Kohle. Die Kohlensäure beträgt 2 bis 3 Hundertel der angewandten Luft; daher, so oft man sich des Phosphors zur Luftzerlegung bediente, fand man nicht mehr als 18 bis 19 Hundertel derselben verschluckt. Die Kohlensäure berechnend und sie durch reines Kali entfernend, kann man sich auch künftighin der langsamen Verbrennung des Phosphors zur Eudiometrie bedienen.

12. Wenn man, statt langsam den Phosphor in der Luft zu verbrennen, ihn rasch verbrennt: so bildet sich keine Kohlensäure. Auch erhält man bei 100 Theilen Luft eine Verschluckung von ohngefähr 21 Theilen.

Nachschreiben des Herausgebers über Heinrich's Versuche mit Phosphor.

Thenard verspricht in einer Note bei Herausgabe seiner Abhandlung die Vorarbeiten anderer über diesen Gegenstand zu erwähnen. — Die neuesten Versuche in Deutschland über den Phosphor hat Heinrich mitgetheilt in seinem, jedem wissenschaftlichen Physiker unentbehrlichen, Werke *über Phosphorescenz der Körper*, (Abth. II. S. 195—214.) woraus ich hier nur einiges herausheben will:

1. *Heinrich* spricht zuerst von den bekannten Versuchen *Göttlings* und *Böckmanns* über das Leuchten des Phosphors in Stickgas, welche er durch eigene Erfahrung bestätigt fand. Der Streit hierüber kann ohnehin nun als zum Vorthelle dieser

so streng genau arbeitenden Chemiker entschieden angenommen werden, da auch aus vielen anderen Erscheinungen hervorgeht, daß Wärme und Licht nicht immer auf Vereinigung mit Sauerstoff deuten (vergl. in diesem Journ. B. I, 461. u. III. 105. 265).

2. Etwas Phosphor in eine 6 Zoll lange und $\frac{1}{2}$ Zoll weite Glasröhre gebracht, liefs sich bis 80° ja in einer 12 Z. langen und 1 Z. weiten leicht bedeckten Glasröhre sogar zuletzt bis 200° R. erhitzen und in Dämpfe verwandeln, ohne zu brennen. An freier Luft brennt der Phosphor aber schon bei 50° R. und in Sauerstoffgas (innerhalb einer Flasche von 40 Kz. Inhalt) bei 18° bis 20° R. — In einem, aus Quecksilberoxyd bereiteten, Sauerstoffgas leuchtete er nicht bei $+ 2$ Grad; auch nicht bei $+ 10^{\circ}$, sondern erst bei $+ 11 \frac{1}{2}^{\circ}$ sieben Stunden lang, dann aber sofort, bei $+ 8^{\circ}$ R, 9 Stunden lang, wo er zuletzt (die Temperatur war nun $10 \frac{1}{2}^{\circ}$ R.) in Flamme ausbrach.

3. Phosphor, unter Wasser geschmelzen, leuchtete noch bei einer Temperatur von $+ 5^{\circ}$ R. Zweimal wurde das Wasser abgegossen und die Erscheinung dauerte fort; — also nicht etwa das Wasser leuchtete. Doch erhielt auch dieses dieselbe Eigenschaft nach einigen Wochen von schwach aufgelösetem Phosphor; selbst als es einmal bei -4° R. gefroren war, leuchtete das Eis an der Oberfläche in Berührung mit der im Glas befindlichen Luft. Diese Erscheinung des leuchtenden Wassers dauerte 126 Tage lang in einem ganz genau verschlossenen, nur $1 \frac{1}{2}$ Kz. Luft haltenden, Gläschen und begann, nach Oeffnung des Gläschens, sogleich wieder; das Wasser leuchtete dann beinahe so gut, als phosphoriges

el. — Mit in der Kälte verdunstendem Eise kann der Phosphor auch gänzlich verflüchtigen.

4. Dagegen leuchtet Phosphor *nicht* unter eretzten Oelen und phosphorige Oele, viel reicher an Phosphor als Wasser, zeigen in luftdicht verschlossenen Gefäßen keine Spur von Phosphorescenz.

5. Ein Gemisch von gleichen Theilen Phosphor und Schwefel leuchtet noch bei -1° R.

Der Hr. Verf., welchen seine interessanten Untersuchungen über Phosphorescenz darauf hinführten, daß diese, mit Entsäuerung des phosphorescirenden Körpers begleitet, gerade als Gegensatz der Verbrennung desselben anzusehen sey, betrachtet aus gleichem Gesichtspunkt auch das Leuchten des mit dem Phosphor in Berührung kommenden Wassers, (eben auch der Salzsäure) welche, gleichwie Schwefel und Stickgas, mit ihm eigene Verbindungen eingehen scheinen; während ihm das Leuchten phosphoriger Oele als ein wahres Verbrennen gilt. Es aber hierüber die an merkwürdigen Erfahrungen reichhaltige Schrift selbst nachzulesen.

BEILAGE II.

B e m e r k u n g e n

zu

*Chladni's chronologischem Verzeichnisse der
Himmel gefallenen Steine,*

vom

Professor K A N N E.

Wie man bei Josua X. 11. *Abanim* gäblich durch *gr Hagel* erklärt habe, ist mir unbekannt. Auch Luther übersetzt, vielleicht weil er an Steinregen nicht dachte, und nach Lesung der LXX. *Eben* heisst nirgends in der Bibel. H sondern immer Stein, und für Hagel wird *Barad* oder *A* gebraucht. Allein nichts hindert anzunehmen, dass Hagel dennoch die zweite Bedeutung von *Eben* gewesen ist, w *Kiesel* zugleich Stein und Hagel heisst, und das lat. *grand Anm.** auf folg. S.), erweislich auch *Χαλαζα*, ursprünglich bedeutet hat. Dies wird dadurch wahrscheinlich, dass bei saias XXX. 30 *Eben* wenigstens in der Zusammensetzung *Barad* (*Eben-barad*) vorkommt. So heisst es also Hagel- und dies muss auch *Eben* ohne diese Zusammensetzung betet haben, wenn die LXX. in Josuas Stelle richtig übersetzen durch *λιθοι χαλαζης* (Hagelsteine). Eine andere Zusammensetzung mit *El-gabish* ist bei Ezechiel XIII. 11. In d erklärt man es durch grossen Hagel, wie es der Sinn der S auch mit sich bringt. Es muss also, da *Eben* der Stein, und *gabish* Krystall oder ein Edelstein heisst, eines dieser Worte, zwar nach der Grammatik, (denn *eben* steht im statu constr

Die letztere in der zweiten Bedeutung zugleich Hagel geheißen haben, oder umgekehrt in der ersten, wenn Michaelis *Gabish* richtig vom arab. *gamish* (coagulatum) abgeleitet hat; Denn dann hätte es, wie *barad* nach arabischer und *korah* nach hebräischer und arabischer Etymologie ursprünglich *Eis*, *Gefrornes* bedeutet, wobei gegen die Veränderung des *b* in *m* oder umgekehrt wie *μυρμυξ* in *κυρμυξ*, Mekka in Bekka) nichts einzuwenden ist, da sie in den Dialekten dieses Sprachstamms so gewöhnlich ist (vergl. Jahns arab. Gramm.), wie in allen Sprachen. Auf den Fall also hätte das Hebräische selbst in diesem Worte die Analogie zu *Eben* in der angenommenen Doppelbedeutung und um so weniger brauchte bei Josua an Steinregen gedacht werden.

Dafs das Steinfeld bei Massilia (Marseille), auf dem Jupiter seinem Sohn Herkules mit einem Steinregen gegen seine Feinde Iasion und Bergios zu Hülfe gekommen seyn soll, kein anderes ist, als das heutige Cran in der Provence, ist allerdings mehr wahrscheinlich. Mela's Beschreibung von diesem Felde in *Italia Narbonensi* (Südfrankreich) paßt auf keine andere als diese Gegend (*credas pluisse, ita multi passim et late jacent*), denn mit Stunden weit soll nach heutigen Angaben diese Steingegend gehen. Auch schon etymologisch heifst le Cran nichts anderes als der Alten *campus lapideus*, wie im Panth. der ältest. Naturphilosophie S. 170 vergl. mit 189 f. gezeigt ist *). Aber sollte, wie die Mythe von Herkules will, durch einen Steinregen diese Gegend zum *campus lapideus* geworden seyn? Eine mit Stunden lange Strecke wäre dafür wohl zu groß. Nein, die Gegend ist, wie auch aus den Angaben unserer Geographen erhellt, vom Boden aus so steinig und daher unfruchtbar (wie schon Mela sagt: *alioquin litus ignobile est* **), lapi-

*) Vergessen habe ich hier *grando*, der Hagel, als abgeleitet von *κατάβας* (*lapideus*) *Granit*, platd. *Grant* u. s. w. Kieselsteine, anzuführen.

**) Statt dafs er sonst Südfrankreich gegen das übrige Gallien rühmt: *est magis culta et magis consita ideoque etiam laetior*.

deum vocant etc. *Credas pluisse* etc.). Im Größern ist also das was wir im Kleinen in allen Ländern mit steinigtem Boden treffen, — eine Strecke mit Steinen bedeckt, die sich vom Boden losgemacht haben und vom Wetter abgeschliffen sind. Ob in der Provence jenes durch die frühern Inundationen des Meers (dem ein *littus lapideum* ist das Steinfeld) um desto mehr habe geschehen müssen, kommt darauf an, ob sich das Cran in der Länge oder in die Breite erstreckt, das ich nirgends angegeben finde.

Aber woher dann die alte Sage von Jupiters Steinregen? Aus keinem Faktum, sondern, wie tausend ähnliche, aus altem Glauben, für den der Kultus Wirklichkeit und Bild suchte. Durch die ganze alte Welt nämlich ging der Kultus des Steins und der Steinhaufen (*Εγμαιοι λοφοι*) s. *Erste Urkunden der Geschichte nebst der oben angeführten Schrift, und v. Dalman über Meteorkultus* — und weil er beseelte und singende Sphäre unter dem Bilde lebendiger und tönender Steine darstellte, wegen das Morgenland, wie noch griechische Philosophen Sonne und Sterne Steine nannte (Panth.), so mußte dem Kultus um so heiliger und dem Glauben entsprechender das Steinbild seyn, wenn er von Himmel gefallene dazu nehmen konnte, wie er von seinen heiligen Schildern und Büchern, auch nicht steinernen Bildern, dies gern vorgab; er mußte also zum Götterbilde am liebsten den Meteorstein und zu den *εγμαιοι* geeignete Steine wählen, und nur in sofern war Steinkultus auch Meteorkultus, aber nicht ursprünglich. Dazu kommt, daß der alte Glaube die Trabanten aus Planeten, diese aus Fixsternen in einem Prozeß ihrer *Atmosphäre*, also wie Meteorsteine und Steinregen, entstehen ließ, wie dies bereits in Rücksicht der Entstehung des Mondes aus der Erde im Panth. S. 175 vergl. 645 erwähnt ist und anderswo weiter ausgeführt werden wird.

Nun war allem Kultus eigen, dem Faktum der Idee (des Mythos) in der Heimath oder im Auslande ein Lokal anzuweisen, wo die göttliche Begebenheit wirklich geschehen seyn sollte, und er wählte den ihr entsprechendsten Ort oder machte

über einige vermuthete ältere Steinfälle. 4

durch Kunst ihr entsprechend, weswegen Wirklichkeit und so oft zusammenstimmen, daß, wer hier nicht genauer sucht hat, diese für die Töchter von jener ansehen kann, in fabelhaft gewordene Ueberlieferung eines Faktums.

So war es mit dem *campus lapideus* bei Marseille; und daher so viele Götterbegebenheiten, die man in der Fabel nachweisen wollte, an mehrere Orte verlegt sind, die natürliche Beschaffenheit hierzu aufforderte, z. B. den Kämpfen zum Schauplatz eine Gegend mit Vulkanen oder feuerischem Boden angewiesen ist (in der thrasischen Chersonese in Unteritalien und Sicilien), so ist jene Fabel von Herkules regnen auch nach Clusium in Etrurien verlegt. Myrsilus sagt: *Clusium vetus a duce Comersolo, non procul a Jove Saturnii lapides a Jove compluti in auxilium illis contra gigantes Ligures Etruscos*, und noch ein analoges Lokal hat die Mythe bei einem griechischen Scholiasten.

Ich mich recht entsinne.

So machte es überall der Cultus selbst, aber vorzüglich Griechen haben auch, ohne den Glauben des Landes zu verlassen, im Auslande der Fabel einen passenden Schauplatz gehalten. So könnte es auch mit ihrer Sage vom Marseiller Felde geschehen seyn, denn dies Land mochte ihnen weiter bekannt seyn, als Griechen (Phokäer aus Jonien) hier die Colonie Massalia (Marseille) anlegten. Aber nicht ihr, sondern einheimischer Glaube der Gallier muß hier die Mythe veranlaßt und Griechen können die Götter nur in ihrer Heimath (Zeus und Herkules) nach gewöhnlichem Brauch verlegt haben. Denn nach Chladni's Angabe aus Ephraimbres hat man noch heutiges Tages im Cran die alte Sage vom Steinregen, und der Name des Riesen *Bergios*, gegen den Herkules kämpft, ist celt-germanischen Ursprungs. Er bedeutet den *Bergriesen* (den isländischen *Bergthörer*), denn die singender Sternsteine war überall ein atlantischer Sternberg (Panth.), und auch Bergios Gefährte *Albion* heißt diese der *Alpen* (von der Form *Alb*, wovon die Namen des rauhen *Alb* in Schwaben, des persischen Weltberges *Albardi*, der spanischen *Albu-jarras*).

Wohl gehört hierhin der vom Verfasser angeführte Stein in Mekka, der den Arabern noch aus dem alten Dienste blieb, weil Mahomed und die Chalifen der Nation Götsen, dem sie von Alters her angehangen hatten, lassen mußten, aber auch hier hat der Cultus des Steins Sinn. Denn die Araber vorzüglich waren bekanntlich Sternendienst ergeben. Sie verehren, sagt Herodotus, andere Götter als *Urania* (den gestirnten Himmel) und *Bakchus*, und auch dieser bedeutet hier jene und beide den selben Steingott (*Alasovid*). Denn der Stein in Mekka wohnt im Thurm des Chus, des Sohns von *Saba*, die Araber *Saboi* (Sternanbeter) hießen, und eben *Bakchus* heißt *Sabazius* oder *Sebasios*, und seine Priester *Saboi*. Wie die Genesis den Stammvater der Araber (*Ismael*) den *Eael* nennt, so hat *Bakchus* den *Silen* mit dem heiligen Stein und diesem legt die Mythe den tönenden Stein bei. Von *Saba*, *Seba*, das ursprünglich *Intelligens* und Sternengott haupt, wie der Geist der Geister (*Jehova Elohim*), der *Sebaoth* hieß, vorzüglich die Geister der sieben Sterne (*Seba*) bedeutete, *Panth.*, so pflegten die Araber (nach dem Bündnisse zu schliessen, indem sie *Bakchus* und *Urania* sieben Steine mit Blut bestrichen, ähnlich wie *Ismail* in der Genesis das Bündniß bei sieben heiligen Brunnen richtet. Auch andere Griechen sagen, daß *Bakchus* ein oberer Gott sey, aber sie nennen ihn statt *Ouran* (*Ouranos*), *Dusares*, und unter diesem Namen war er, die Riesen, die Sternenhimmel als atlantischer Berg, daher wie gewöhnlich, ein wirklicher Berg *Dusare* genannt, so heiße, sagt *Stephan. Byz.*, der höchste Gipfel Arabiens vom Gott *Dusares* sey er so genannt worden. Nach *Herodotus* bedeutet auch in der Sprache *Dasar* ein bergiges Land.

Ueber *Diodor XL* (S. 415 ed. *Wesseling.*) muß ich irreführt seyn. Hier ist gar nicht die Rede vom Stein, sondern es wird erzählt: als die Räuber bis zum Tempel der *Pallas Pronoeia* gekommen seyen, wären große Regengüsse

er heftigem Blitzen auf sie herabgekommen und Stürme haben
 vofse Felsenstücke losgerissen und in das Meer der Barbaren
 schleudert. Die ganze Stelle lautet so: *ἐνταυθα δὲ
 κραδίῳ ὄμβρῳ καὶ μεγάλῳ κυμασθῶν πολλῶν ἐκ τοῦ
 κρηχόντος πικρῶν, πρὸς δὲ τοῖς τῶν χειμῶνων
 πρὸς μεγάλας ἀπορήξαντων εἰς τὸ στρατοπέδον τῶν
 ἰσβαρῶν κ. τ. λ. ὡς τῶν χ. — ἀπορήξαντων* nicht
 anders verstanden werden kann, als Radomannus übersetzt
 it: *et abscissae tempestate ripes.*

Nachschreiben des Herausgebers.

Als mein College Kanne mir diesen eben mitgetheilten Auf-
 satz übergab, so erinnerte er mich hinsichtlich auf das, was
 Kladni von den einzeln liegenden Eisenmassen sagt, an die
 Granitstücke, welche entweder zahlreich oder in ungeheurer
 Grösse (wie der Block aus dem Finnischen Moor, 5 Millionen
 Fund schwer, nach jener alten vorhin erwähnten Theorie
 ist einem kleinen, wieder zurückgefallenen, Monde vergleich-
 bar) im aufgeschwemmten Lande vorkommen. Man kann hie-
 rauf an die, gemäß dem Erdumschwung, geringere Höhe des Gra-
 nits in Norden, von dem oft nur einzelne Massen hier und da zu
 Tage gehen mögen; man kann an Reste denken zerfallener
 Gebirge der Vorwelt. Aber wenn einzelne nicht (wie jener)
 riesengroße Granitblöcke am nordischen Meere liegen, oder wo
 dieses ehemals war: so ergiebt sich auch ein anderer Grund
 ihres Vorkommens, der indess uns Südländern so schnell nicht
 in den Sinn kommt. Ich will mittheilen, was ein Greis, kei-
 nesweges zu Uebertreibungen geneigt, mir vor einigen Jahren
 in Franzbade bey Eger erzählte. Ehemals Gouverneur von
 russisch-Finnland pflegte er die Provinz jährlich zu bereisen.
 Es fiel ihm hiebei am Meeresgestad ein Granitfelsen auf, von
 herumkletternden Knaben belebt, den er von der Grösse jener

7 Kanne über einige vermuthete ältere Steinf.

kleinen, unmittelbar am Franzbrunnen stehenden Capelle beschrieb. Einmal, im Frühlinge wieder die Gegend besuchend, vermißt er den Felsen. „Er ist fortgeschwommen“ sagten die Leute. — Während des Winters hatte sich nämlich vor der See aus eine gewaltige Eismasse um ihn gelagert. Die bei Thauwetter den Granitblock emporhebend, trug ihn hinaus in die Weite des Weltmeers, wo er zuletzt versank. Sonach, wenn ehemals die Römer ungeheuerere Obeliske über das Meer trugen: so trägt noch jetzt im Norden auf nicht minder vermögenden Schiffen (von Eis gebildet) die Natur große Steinmassen in den Ocean, wo sie entweder versinken oder wohl auch nicht selten an fernen Küsten bei der Fluth, einzeln und fremd der umliegenden Gegend, niedergesetzt werden.

Verbesserungen.

B, 4. S. 88. Z. 2 st. Brennkohle l. Beinkohle,

— — 136. — 1 v. u. st. graue l. grüne.

A u z u g
des
meteorologischen Tagebuchs

zu
S t. E m m e r a n
in

Regensburg.

October, 1811.

Mo-
nats-
Tag.

Barometer.

	Stunde.	Maximum.	Stunde.	Minimum.	Median
1.	9 F.	27'' 1''', 53	5 A.	27'' 0''', 09	27'' 0''
2.	9 A.	27 1, 88	3 F.	27 0, 61	27 1,
3.	2 F.	27 2, 01	10 A.	27 0, 33	27 1,
4.	11 F.	26 11, 80	7 A.	26 11, 04	26 11,
5.	5 $\frac{1}{2}$ A.	27 1, 37	2 $\frac{1}{2}$ F.	26 11, 47	27 0,
6.	11 A.	27 2, 82	5 F.	27 2, 09	27 2,
7.	9 F.	27 3, 11	10 A.	27 2, 39	27 2,
8.	3 F.	27 2, 31	6 A.	27 1, 00	27 1,
9.	9 A.	27 1, 97	5 $\frac{1}{2}$ F.	27 1, 10	27 1,
10.	10 A.	27 2, 26	7 F.	27 1, 74	27 2,
11.	9 F.	27 2, 48	7 A.	27 1, 43	27 1,
12.	11 F.	27 1, 14	6 $\frac{1}{2}$ A.	27 0, 38	27 0,
13.	10 A.	27 1, 48	5 F.	26 11, 68	27 0,
14.	9 A.	27 2, 34	5 $\frac{1}{2}$ F.	27 1, 30	27 1,
15.	9 F.	27 2, 65	5 A.	27 1, 65	27 2,
16.	9 A.	27 2, 64	2 F.	27 1, 90	27 2,
17.	9 A.	27 3, 47	4 F.	27 2, 81	27 3,
18.	1 A.	27 4, 40	3 F.	27 3, 50	27 4,
19.	11 F.	27 4, 66	5 $\frac{1}{2}$ A.	27 3, 81	27 4,
20.	12 Mitt.	27 4, 15	4 $\frac{1}{2}$ A.	27 3, 62	27 3,
21.	11 F.	27 3, 62	9 $\frac{1}{2}$ A.	27 2, 39	27 3,
22.	1 F.	27 1, 92	7 A.	27 0, 33	27 1,
23.	11 F.	27 0, 70	6 A.	27 0, 13	27 0,
24.	4 F.	27 0, 13	10 A.	26 9, 21	26 10,
25.	2 F.	26 8, 08	7 F.	26 7, 01	26 7,
26.	5 F.	26 7, 00	9 A.	26 5, 00	26 6,
27.	4 F.	26 4, 22	11 A.	26 2, 83	26 3,
28.	7 A.	26 6, 38	4 F.	26 3, 76	26 5,
29.	9 A.	26 8, 06	5 F.	26 6, 11	26 7,
30.	10 F.	26 8, 64	10 A.	26 7, 96	26 8,
31.	9 $\frac{1}{2}$ A.	27 0, 67	3 F.	26 8, 91	26 10,
Im ganz. Mon.	den 19ten. F.	27 4, 66	den 27ten. A.	26 2, 83	27 0,

n d e.		Thermometer.			Hygrometer.		
	Nachm.	Maxim.	Minim.	Medium.	Ma- xim.	Mi- nim.	Me- dium.
	OSO.	14,5	+ 5,2	10,13	685	438	609,6
	SO.NW.	15,0	6,3	9,96	642	488	566,9
	O.	17,8	6,7	10,98	633	390	527,1
	O.	17,8	8,8	13,99	682	520	612,4
	WSW.	14,2	11,0	12,56	561	491	533,5
	NW.	15,8	7,8	11,69	620	345	534,8
	W.	14,2	8,0	11,01	642	509	581,1
	W.	14,6	9,7	11,93	600	492	552,8
	NW.	13,5	9,7	11,32	635	498	570,1
	NW.	15,6	9,7	11,56	615	464	537,5
	SO.	15,3	7,2	11,33	595	424	505,7
	SW.	16,8	6,3	11,62	610	275	469,5
	W.	14,3	8,2	10,55	656	406	560,4
	W.	10,8	5,8	8,26	640	523	583,8
	O.	14,0	3,5	9,21	606	477	537,4
	O.	15,2	5,5	10,07	615	386	509,3
	SO.	14,7	7,0	10,30	626	366	490,5
	O.	13,7	7,3	10,03	585	377	466,1
	SO.	12,3	7,8	9,49	540	365	422,1
	O.	11,6	7,2	9,09	495	305	401,7
	O.	9,8	7,0	8,25	494	308	405,5
	O.	8,6	6,0	7,52	519	290	423,9
	O.	8,0	5,8	6,67	507	367	436,5
	O.	10,5	5,0	7,25	633	353	507,6
	SO. SW.	11,8	4,7	8,01	641	500	572,0
	O.	11,2	5,6	7,98	671	515	600,1
	NW.	12,5	6,0	8,67	669	566	625,7
	WSW.	11,5	5,7	8,34	717	518	627,0
	SW. O.	9,2	4,3	6,78	648	555	592,1
	OSO.	9,3	5,7	8,00	550	438	491,0
	W.	12,0	7,8	9,06	690	512	627,7
	—	17,8	3,5	9,73	690	275	531,37

Witterung.

Summe
Ueber
der
Witterung

	Vormittag.	Nachmittag.	Nachts.	
1.	Nebel. Verm.	Vermischt.	Schön. Verm.	Heitere T
2.	Trüb.	Trüb. Reg. Wind	Schon.	Schöne T
3.	Nebel. Trüb.	Schon.	Vermischt.	Vermisch
4.	Vermischt.	Vermischt.	Trüb. Regen.	Trube Ta
5.	Trüb. Regen.	Trüb.	Vermischt.	Tage mit
6.	Nebel. Verm.	Regen. Trüb.	Schon. Verm.	Tage mit
7.	Trüb.	Vermischt.	Schön. Regen.	Windige T
8.	Trüb. Regen.	Trüb. Wind.	Trüb.	Heitere N
9.	Vermischt.	Verm. Wind.	Vermischt.	Schöne N
10.	Trüb. Regen.	Vermischt.	Heiter.	Verm. N
11.	Nebel. Verm.	Vermischt.	Heiter. Nebel.	Trube N
12.	Trüb. Nebel.	Schon.	Heiter. Verm.	Nächte m
13.	Trüb. Regen.	Vermischt.	Heiter.	Nächte m
14.	Trüb.	Vermischt.	Heiter.	Nächte m
15.	Trüb. Schön.	Heiter.	Heiter.	Betrag de
16.	Nebel. Verm.	Heiter.	Heiter. Nebel.	19 $\frac{1}{2}$ T
17.	Nebel. Trüb.	Heiter.	Heiter. Nebel.	Herrschof
18.	Nebel. Trüb.	Schon.	Heiter. Nebel.	O.
19.	Nebel. Trüb.	Nebel. Trüb.	Nebel. Trüb.	Zahl der
20.	Nebel. Trüb.	Nebel. Trüb.	Nebel. Verm.	achtung
21.	Nebel. Trüb.	Nebel. Trüb.	Nebel. Trüb.	
22.	Nebel. Trüb.	Trüb.	Trüb.	
23.	Nebel. Trüb.	Nebel. Trüb.	Nebel. Trüb.	
24.	Nebel. Trüb.	Heiter.	Heiter.	
25.	Trüb. Verm.	Vermischt.	Verm. Regen.	
26.	Trüb. Verm.	Trüb.	Vermischt.	
27.	Vermischt.	Trüb.	Schön. Regen.	
28.	Trüb. Regen.	Schon.	Schon.	
29.	Trüb.	Trüb. Regen.	Verm. Trüb.	
30.	Trüb. Regen.	Trüb. Regen.	Trüb.	
31.	Verm. Wind.	Regen. Verm.	Verm. Schön.	

A u s z u g

des

meteorologischen Tagebuchs

zu

S t. E m m e r a n

in

Regensburg.

November, 1811.

Witterung.

Summ

Uebe

Witt

	Vormittag.	Nachmittag.	Nachts.	
1.	Vermischt.	Trüb.	Verm. Neblicht.	Heitere T
2.	Vermischt.	Schon.	Heiter.	Schöne T
3.	Schön.	Schön.	Schön.	Vermisch
4.	Schön.	Schön.	Verm. Trüb.	Trübe Ta
5.	Trüb. Neblicht.	Schön.	Nebel. Trüb.	Tage mit
6.	Trüb.	Trüb.	Trüb.	Tage mit
7.	Trüb. Wind.	Trüb. Reg. Wind.	Trüb. Wind.	Tage mit
8.	Trüb. Wind. Reg.	Trüb. Wind. Reg.	Tr. Wind. Schön.	Windigo.
9.	Trüb. Wind. Reg.	Wind. Trüb.	Regen. Trüb.	Heitere
10.	Trüb.	Trüb.	Regen. Trüb.	Schöne E
11.	Trüb. Regen.	Wind. Verm.	Sturm. Regen.	Vermisch
12.	Wind. Verm.	Wind. Trüb.	Verm. Wind.	Trübe N
13.	Trüb. Wind.	Trüb. Verm.	Trüb.	Nächte m
14.	Trüb. Wind.	Regen. Trüb.	Schön.	Nachte m
15.	Trüb. Wind.	Trüb. Wind.	Verm. Schön.	Nachte m
16.	Trüb. Verm.	Schön. Trüb. Reg.	Trüb. Regen.	Nächte m
17.	Reg. Schn. Wind.	Regen. Wind.	Trüb.	Nächte m
18.	Trüb.	Vermischt.	Vermischt.	Betrag d
19.	Nebel. Trüb.	Trüb.	Trüb.	und S
20.	Neblicht. Trüb.	Trüb. Schnee.	Trüb.	Linien
21.	Trüb.	Vermischt.	Heiter.	Herrsch
22.	Heiter.	Heiter.	Heiter.	W. mi
23.	Schön.	Trüb.	Trüb.	benwin
24.	Trüb.	Trüb.	Trüb. Schnee.	Zahl der
25.	Trüb. Schnee.	Trüb.	Verm. Heiter.	tungen
26.	Vermischt.	Trüb.	Vermischt.	
27.	Trüb. Neblicht.	Trüb.	Trüb.	
28.	Schön.	Heiter. Schön.	Heiter.	
29.	Verm. Trüb.	Trüb.	Trüb.	
30.	Regen. Nebel.	Nebel. Trüb.	Nebel. Trüb.	

A n a l y s e

der

so genannten natürlichen Bleiglätte,

vom

Professor J o h n .

V o r e r i n n e r u n g .

Schon seit sehr langer Zeit ging die Sage, daß es ein natürliches rothes Bleioxyd (Mennige), so wie auch metallisches Blei gebe; aber die Gültigkeit derselben fand so wenig Anhänger, daß diese Substanzen in kein System aufgenommen zu seyn scheinen. *James Smithson* brachte diesen Gegenstand zuerst wieder in Anregung — Journ. f. Chem. Phys. u. Min. B. 4. H. 2. S. 227, — nachdem er während seines Aufenthaltes in Cassel in einer kleinen daselbst gekauften Mineraliensammlung ein wirkliches natürliches Oxyd entdeckt hatte. *Klaproth* bemerkt — im 3. Jahrg. 3. Quart. des Mag. für d. neuesten Entd. in d. ges. Naturk. 1809. S. 237 — daß noch früher *William Thompson* natürliche Mennige aus Kumberland entdeckt habe. *Klaproth*, welcher sowohl von jenem, als diesem eine Probe dieses seltenen Erzes erhielt, bestätigt durch seine Prüfung die Aussage beider Chemiker. — Auch H. Apoth. *Hänte*

zu Lahr will natürliches Bleioxyd im Quarz von der Grube Hausbadon bei Badenweiler im Badenschen entdeckt haben, wie in dem angeführten Magazin S. 235 zu sehen ist. Nur Schade, daß die noch unzureichenden Versuche keine Beurtheilung gestatten.

Wie wenig die Farbe und andere äußere Kennzeichen allein, so wie das allgemeine chemische Verhalten, z. B. die vorläufigen Versuche auf trockenem Wege, hinreichend sind, die einmal in Umlauf gekommene Meinung glaubwürdig zu machen, mag meine zweite Analyse der sogenannten *rothen Bleierde* aus Kall, welche man ebenfalls für ein Oxyd hielt, beweisen. Ihr seltenes Vorkommen hat die Chemiker ohne Zweifel gehindert, sie zu analysiren. Durch die freundschaftliche Mittheilung des Herrn Bergraths *Lenz* bin ich in den Stand gesetzt worden, diese sowohl, als auch das *natürliche gelbe Bleioxyd* zu analysiren. Dieser verdienstvolle Mineralog bemerkt in einem Schreiben an mich, daß man dieses letzte Erz so lange für ein Kunstproduct gehalten habe, bis man in seinem Innern nicht nur eine Menge Weisbleierzpunkte, sondern selbst Weisbleierzkryrstalle gefunden habe. Dadurch wird seine Aechtheit als Naturproduct zur Gewissheit und das mineralogische System um eine zweite Art des Bleioxyds reicher.

Das eigentliche Vorkommen dieses höchst seltenen Erzes ist mir nicht weiter bekannt. Das Stückchen, welches ich besitze, ist eine derbe Masse, die wohl einen Zoll im Breitendurchmesser gehabt hat.

Man hält, so viel mir bekannt ist, allgemein dafür, daß die natürlichen Bleioxyde der Verwitte-

rung des Bleiglanzes ihren Ursprung verdanken. Dieser Meinung ist auch Herr *Reufs*, und (in der oben bemerkten Schrift) Herr *Hänle* zugethan. Ich für meinen Theil muß jedoch gestehen, die Einwendungen nicht beantworten zu können, welche daraus hervorgehen. Meiner Ueberzeugung nach kann das Blei im Bleiglanz keine Veränderung erleiden, ohne daß zugleich der Schwefel ebenfalls afficiret würde. Ist dieses der Fall, woher kommt es dann, daß der oxydirte Schwefel nicht mit dem entstandenen Bleioxyd schwefelsaures Blei bildet, von dem man keine Spur gewahr wird? Sollte jedoch auch das Unglaubliche, nämlich die Oxydation des Bleies allein, und die Absonderung des Schwefels unverändert aus jener Verbindung stattfinden; wo, frage ich alsdann, bleibt denn der Schwefel, von welchem sich selbst in der dichten Masse keine Spur entdecken läßt? — Auf der andern Seite ist der Bleiglanz sehr beständig und widersteht kräftig der Einwirkung der Luft und des Wassers, und selbst die Erklärung der Veränderung durch eine erhöhte Temperatur hat ihre Schwierigkeiten, weil (der nothwendig erfolgenden Schwefelsäurebildung nicht zu gedenken) der angränzende Bleiglanz u. s. w., welcher die kleinen Bleioxydmassen häufig einschließt, unverändert geblieben ist. —

Leichter, scheint es mir, läßt sich die Bildung der Bleioxyde aus kohlensaurem Blei erklären, welcher durch mancherlei Begebenheiten stärker oxydirt und seiner Kohlensäure beraubt werden konnte. Dazu kommt noch, daß die Analyse in dem Oxyde einen kleinen Antheil Kohlensäure darthut. Selbst das angebliche Vorkommen des Gediegen —

Bleies verdient, meiner Meinung nach, mehr gewürdigt zu werden, als es zu geschehen pflegt; denn durch eine Oxydation desselben die Bildung jener Oxyde entstehen zu lassen, würde eine sehr ungewundene und natürliche Erklärung abgeben. Doch ich kann mir nicht herausnehmen, diese Aufgabe zu lösen, da ich, weit entfernt, diese Oxyde auf ihrer Lagerstätte beobachtet zu haben, nicht einmal hinlänglich große Exemplare mit den Begleitern desselben vor Augen habe.

A. Aeussere Kennzeichen.

Farbe: Das Exemplar, welches ich besitze, hält in Farbe äusserlich das Mittel zwischen schwefel- und citrongelb; innen zwischen honig- und morgenroth.

Aeussere Gestalt: Derb.

Bruch: Die hellere Rinde, in welcher eine Menge weisser Punkte (Weiss-Bleierz) sichtbar sind, hat einen dichten, erdigen Bruch; der Bruch der dunkleren, inneren Theile, in dem keine Gemengtheile wahrzunehmen sind, ist meist unvollkommen blätterig und zwar von einem mehrfachen — wenigstens dreifachen — Durchgang; zum Theil auch uneben.

Glanz: Aeusserlich matt; inwendig halbmetallich glänzend.

Durchsichtigkeit: Undurchsichtig.

Härte: Halbhart.

Sprödigkeit: Spröde.

Zerspringbarkeit: Ziemlich leicht zerspringbar.

Abfärben: Nicht abfärbend; durch den Strich wird es lichter.

Spec. Gewicht: Sehr schwer $\approx 8,000$.

Fundort: (?)

Das Pulver erhält die Farbe der Bleiglätte.

B. Chemisches Verhalten.

Auf der Kohle vor dem Löthrohr schmilzt das Erz sehr leicht. Das Blei wird reducirt und es bildet sich zugleich ein grünes Glas.

In Salpetersäure löset es sich unter gelindem Aufbrausen bei auf einen sehr geringen Antheil auf. Die Auflösung erleidet durch salpetersaure Silberauflösung eine kaum wahrnehmbare Trübung.

Die mit Schwefelsäure zersetzte und mit Ammonium etwas abgestümpfte Flüssigkeit giebt mit blausaurem Natrum einen röthlichen Niederschlag, der blausaures Kupfer ist.

C. Zerlegung.

- a) 39 Gran des reinsten, von der äußeren, hellgelben Rinde befreien und, dem Ansehen nach, nicht vermengten Erzes wurden zerrieben, in einem schicklichen Gefäße auf einer Wage in Salpetersäure aufgelöset. Die Auflösung erfolgte unter schwacher Entwicklung von Gasblasen und Erleidung eines Gewichtsverlustes von $1\frac{1}{4}$ Gran.
- b) Die von dem unaufgelöset gebliebenen Theil geschiedene, farbelose Auflösung wurde, mit mehrerem Wasser verdünnt, an einen warmen Ort gestellt, hierauf mit Schwefelsäure zersetzt und das gebildete schwefelsaure Blei, dessen Gewichts-

menge nach mäßigem Glühen $46 \frac{1}{2}$ Granen entsprach, durch Filtration abgesondert.

- c) Ich fügte hierauf der von b) erhaltenen schwefelsauren Flüssigkeit Ammonium im Uebermaass hinzu, worauf sich ein leichter Niederschlag bildete, welcher abgesondert nur $\frac{3}{18}$ Gran wog, mit dem Boraxglase eine gelbe lichte Perle bildete, sich in Salzsäure mit gelber Farbe auflösete und daraus durch blausaures Natrum blau gefället wurde. Ausser dem Eisen, welches hierdurch angezeigt wird, enthielt es aber noch einen andern Stoff, der wegen der geringen Menge meiner Untersuchung entging; vielleicht war es Kalk.

Die von diesem Niederschlage verbliebene ammoniakalische Flüssigkeit hatte einen blaulichen Schein und gab nach vorangegangener Sättigung mit Schwefelsäure, mittelst blausaurem Kali einen sehr geringen rothen, blansauren Kupferniederschlag.

- d) Der in Salpetersäure unauflösliche Rückstand hatte eine graulichgelbe Farbe und wog $\frac{1}{18}$ Gran. Salzsäure, welche ich damit digeriren liess, farbte sich gelb und liess weisse Kieselerde zurück. Die sehr verdünnte Auflösung gab mit Schwefelsäure keine Spur eines Niederschlages. Nach Verdunstung hinterliess sie salzsaures Eisen, welches in wenig Wasser auflöslich war, und durch blausaures Kali blau gefället wurde.

Nimmt man an, dass 100 Theile schwefelsauren Bleies $69 \frac{1}{4}$ Theile metallisches Bleies enthalten: so sind 100 Theile dieses natürlichen gelben Bleioxyds zusammengesetzt, aus

Blei's	82,6925.
Kohlensäure	5,8462.
Eisenoxyds und Kalk	0,4808.
Kupfer's eine Spur.	
Eisenoxydhaltigen Kiesels	2,4939.
Sauerstoff's	10,5768.

100,0000.

Schlussbemerkungen.

Durch diese Analyse wird nun das Vorhandenseyn eines natürlichen gelben Bleioxyds in der That erwiesen. — Läßt man die übrigen Mischungstheile zurück, so werden 100 Theile dieses Oxyds aus 11,25 Sauerstoff und 88,75 Blei's zusammengesetzt seyn. Nach *Buchholz*, *Thomson* und *Proust* enthält das künstliche gelbe Bleioxyd 8—9 Sauerstoff und in diesem Zustande ist es in den Säuren auflösbar, oder vielmehr in den Bleisalzen enthalten. Das rothe Oxyd, oder die Mennige, enthält wenigstens 12 p. C. Sauerstoff; allein diese löset sich, wie bekannt, schon nicht vollkommen in Salpetersäure auf, sondern es scheint ein Theil derselben stärker oxydirt zu werden, der stets als braunes Oxyd zurückbleibt. Die Wirkungsart der Salpetersäure auf das rothe Oxyd, oder eigentlich die Veränderungen, welche bei der Wechselwirkung beider Substanzen stattfinden, sind höchst merkwürdig; aber leider noch nicht befriedigend erklärt. — Das von mir angegebene Sauerstoffverhältniß des natürlichen Oxyds scheint auch auf das Massicot, oder die Bleiglätte zu passen, so doch beide gleichsam zwischen dem rothen und gelben Oxyd mitten inne stehen. — Merkwürdig bleibt

indess noch bei dem analysirten natürlichen Oxyd, daß es sich, ungeachtet der Berechnung nach nur $\frac{75}{100}$ Sauerstoff weniger, als in dem künstlichen, rothen Oxyde enthalten wären, dennoch vollkommen — nämlich der Bleigehalt — in Salpetersäure auflöst. Dieser Umstand brachte mich Anfangs auf den Gedanken, zumal da anzunehmen ist, daß das in Salpetersäure auflösliche Eisen und Kalk (?) mit Kohlensäure in dem Erze gesättigt sind, bei der Analyse vielleicht einen Bestandtheil übersehen zu haben, (z. B. Kalk), der in Verbindung mit jener kleinen Menge Eisens und Kalks alle aufgefundenene Kohlensäure sättige, so daß das Bleioxyd damit gänzlich außer Verbindung stehe. Alsdann würde das Fehlende und folglich der Sauerstoffgehalt beinahe um so viel geringer ausfallen, als er hier, in Beziehung auf die Quantität desselben in den Bleisalzen, der allgemeinen Annahme zu Folge, mehr vorhanden ist. Da ich aber überzeugt bin, eine so bedeutende Menge eines Stoffes, als zur Sättigung der Kohlensäure erforderlich wäre, nicht übersehen zu haben, und die Entwicklung der Kohlensäure langsam und aus allen Theilen des gepulverten Erzes während des Auflösungsprocesses gleichförmig erfolgte: so kann das hiebei noch obwaltende Dunkle nur durch eine wiederholte Analyse mit einer grösseren Quantität aufgehellet werden. — Vielleicht enthält das Erz auch etwas Wasser.

Chemische Untersuchung
der
sogenannten rothen Bleierde aus Kall im Roer-
Departement,

vom
Profess. I o n n.

Dieses Fossil ist, seiner langen Kenntniss ungeachtet, wegen seines seltenen Vorkommens noch bisher der genauen Analyse entgangen. Aus einigen vorläufigen Versuchen hat man den Schluss gezogen, dass es ein natürliches Bleioxyd sey. Meine Analyse weist diesem Erz jetzt einen sicheren Platz in der Gattung der Bleierden an.

A. Aeußere Kennzeichen.

Farbe: Bräunlich-roth.

Gestalt: Derb.

Bruch: Uneben von feinem Korne.

Glanz: Aeußerlich matt, inwendig sehr schwach schimmernd.

Durchsichtigkeit: Undurchsichtig.

Härte: Weich.

Bruchstücke: unbestimmteckig, stumpfkantig.

Zerspringbarkeit: Leicht zerspringbar.

Spec. Gewicht: Schwer = 4,000.

Fundort: Kall im Roerdepartement.

B. Chemisches Verhalten.

Salpetersäure löset den größten Theil unter Aufbrausen und Zurücklassung eines rothen Rückstandes auf. — Die farblose Auflösung verhält sich wie eine Bleiauflösung.

Auf der Kohle vor dem Löthrohre schmilzt sie unter Aufwallen zu einem braunlich grünen, durchscheinenden Glase, in welchem Bleikörnchen sichtbar werden.

C. Zerlegung.

- a) 100 Gr. zerriebenen Erzes wurden in einem passenden Gefasse in Salpetersäure aufgelöset und das unter Aufbrausen entwickelte Gas in Kalkwasser geleitet, welches stark getrübt wurde. Es fand ein Gewichtsverlust von 10 Gr. Statt.
- b) Das Gefäß mit der Auflösung wurde erhitzt, diese mit Wasser verdünnt und durch Filtration von dem braunlich-rothen Rückstande getrennt. Letzterer wog $57 \frac{1}{4}$ Gr.
- c) Aus der salpetersauren Auflösung fielte Schwefelsäure $66 \frac{1}{4}$ Gr. gegluheten schwefelsauren Bleies und aus der filtrirten Flüssigkeit wurde noch $\frac{1}{4}$ Gr. Kalks und Eisenoxyds abgesondert.
- d) Den in Salpetersäure unauflöslichen Theil des Erzes von b) digerirte ich mit Salzsäure, welche ihn fast gänzlich entfarbte, und 2 Gr. Eisenoxyd (vielleicht mit Kalk und Mangan verbunden, wie aus den Löthrohrversuchen zu folgen schien) auflösete.

Den erdigen, in Salzsäure unauflösbaren Rückstand behandelte ich mit Kali und zerlegte ihn nach der bekannten Methode in 29 Gr. Kieselerde $5 \frac{1}{4}$ Gr. Alaunerde und 1 Gr. Eisenoxyd.

e) 50 Gr. des Kalle'schen Erzes wurden in einer kleinen Retorte gelind erhitzt, wobei sie 2 Gr. Wasser fahren ließen.

100 Theile der zerlegten verhärteten Bleierde enthalten daher:

Blei's	44,15		
Kohlensäure	10,00		
Wassers	4,00		
Kalk's u. Eisenoxyds	0,50		
Unauflöslichen braunrothen Rückstands	37,25	} bestehend aus:	Kieselarde . . . 29
Sauerstoff nebst geringem Verlust	4,10		Alaunerde . . . 5,25
			Eisenoxyds u. (Mangan?) 3,00
			<u>37,25</u>
	<u>100,00</u>		

S c h l u ß.

Wir sehen hieraus, daß die rothe Farbe dieses seltenen Fossils nicht von einer starken Oxydation des Bleies herrührt, welches vielmehr mit Kohlensäure verbunden, sich im gewöhnlichen Oxydationszustande darin befindet, sondern daß sie demselben durch (manganhaltiges?) Eisenoxyd ertheilt wird. Die mit dem in Salpetersäure unauflöslichen braunrothen Rückstand behandelte Salzsäure enthielt bloß Eisen, aber keine Spur von Blei.

Ueber
ein dunkel-olivengrünes Fossil
aus
Gökum unweit Dannemora,

von
J. v. Lobo,
Königl. Portug. Gesandten zu Stockholm *).

Gökum, der Fund- und Entstehungsort dieses Fossils, ist ein Kalkbruch, eine schwedische Meile südwestlich von den bekannten Dannemora-Eisen-gruben, in Dannemora-Söcken im Upländischen Län, woraus sich die Eisenhütten zu Oesterby mit Kalk versehen. Der hier brechende Kalkstein scheint ganz von der ersten Formation zu seyn, und außer

*) Diese Abhandlung ist schwedisch übersetzt in den *Affhandlingar i Fysik Kemi och Mineralogi af Hisinger och Berzelius* 3. Th. Stockh. 1810. S. 276. Nachher ist in *Leonhard's schätzbarem mineralogisch. Taschenbuche* B. 5. ein deutsches Original mit einigen Abänderungen erschienen. Der achtungswürdige Herr Verfasser hatte jedoch die Güte, diese zugleich auch analytisch-chemische Abhandlung auch für das chemische Journal mitzutheilen und wünscht, daß man bei Beurtheilung derselben diesen genauen Abdruck des Originals zu Grunde legen möge.

ändern schon bekannten Fossilien, wie Granat und Tremolit, und etlichen noch nicht genau untersuchten, enthält er auch nierenweise das Fossil, wovon ich hier rede.

Der Herr C. A. Murray hatte schon vor ungefähr drei Jahren dieses Fossil chemisch untersucht, und sein analytisches Verfahren in den Abhandl. i Fys. Kem. och Mineralog. von Hisinger und Berzelius 2ten Theil S. 113 ff. Stockh. 1807 in 8vo. bekannt gemacht. Ob es gleich dieser Analysis zu Folge 2, 78 Theile Talkerde enthielt, dennoch, durch die auffallende Annäherung seiner übrigen qualitativen und quantitativen Mischungstheile zu denen vom Sibirischen Vesuvian, mit dessen Untersuchung uns Klaproth *) beschenkte, und durch die Uebereinstimmung einiger oryctognostischen Kennzeichen mit demselben, wurde es zu voreilig für Vesuvian erklärt. Als solchen erhielt ich es von dem Herrn Svedenstierna, der, indem er mich ermunterte, dasselbe mineralogisch zu untersuchen und zu beschreiben, mir ebenfalls erklärte, wie wenig er geneigt sey, dieses Fossil für Vesuvian zu erkennen.

Gar sehr der Werner'schen Methode zugethan, und fest überzeugt, daß sie uns hinreichende Kennzeichen an die Hand giebt, Mineralien mineralogisch zu bestimmen, ohne Goniometer, blos oxyctognostisch, entdeckte ich bald den Irrthum.

Dieses Fossil hat eine dunkel-olivengrüne Farbe, durchgehends von derselben Höhe.

*) Klaproth's Beiträge. Th. 2. S. 33 ff. Posen und Berlin 1797. in 8.

Sein specifisches Gewicht im Schneewasser, bei 14° Rm. und 25,85 Barometerhöhe, an einem Krystallbruche *) von 4 Decigr., 05 absoluten Gewichte, betrug 3,54321.....

Es ist härter als das Glas; wird aber leicht vom Quarze geritzt und setzt dabei ein weißlich - graues Pulver ab.

Leicht zerspringbar und spröde.

Der Querbruch ist uneben von kleinem Korne, splitterig, hin und wieder in das Kleinmuschliche übergehend. Der Längbruch blätterig.

Aeufserlich starkglänzend; inwendig aber wenig glänzend, von einem Glanze, der sich von dem Fett - in den Glas - Glanz verläuft.

Die Bruchstücke sind unbestimmt eckig, nicht sonderlich scharfkantig.

In dünnen Scheiben durchscheinend.

Vor dem Löthrohre, für sich allein, in einer silbernen mit Platina - Spitzen versehenen Zange gehalten, schmilzt es ziemlich leicht mit etwas Geräusch im Anfange zu einem gelblich - braunen schwammigten Glase. Auf Kohlen, ohne Zusatz von Borax, wird es zu einer trüben dunkel-bouteillen-grünen, undurchsichtigen Perle geschmolzen. Mit Borax hingegen giebt es eine lichte meergrüne durchsichtige Perle. — Zeigt keine Spur von Electricität, sogar gerieben und gewärmt **).

*) Dieser ward vermittelt der Salzsäure ganz von dem kohlensauren Kalk befreiet, womit dieses Fossil stets verunreiniget vorkommt.

**) An dem Condensator habe ich es aber nicht versucht.

Fein zerstossen und auf brennende Kohle geworfen, wird man augenblicklich eines, dennoch nur schwachen, Scheines gewahr, ohne weitere merkliche Veränderung.

Im Dunkeln es mit dem Feuerstahle reibend habe ich an ihm keine Spur von Phosphorescenz bemerkt.

Die vollkommensten Krystalle bilden eine vierseitige Säule mit rhomboidalischen Durchschnitten, an beiden entgegengesetzten Kanten der sich spitzwinklich schneidenden Seitenflächen nett abgestumpft; Seiten- und Abstumpfungsflächen sehr deutlich nach derselben Richtung schräg gegen die Achse geritzt.

Blos ein einziger Krystall hatte die eine Endfläche erkennlich, die wegen der unvollkommenen, dennoch einfacher; Abstumpfung aller Endkanten und Ecken ein unvollkommenes Octagon darstellte, worauf man sehr deutlicher Ritzen gewahr wurde, die, indem sie sich durchschnitten, rhomboidalische Flächen bildeten. Die andern unvollkommenern Krystalle verriethen sämmtlich die erwähnte Form, nur mehr oder weniger versteckt, je nachdem die Anzahl der Abstumpfungs-Flächen sich vermehrte, oder auch durch die augenscheinliche doppelte Zusammenhäufung der Krystalle ihr Volumen zunahm. Alle diejenigen Krystalle, welche ich bis jetzt untersucht habe, kommen nicht einzeln vor, sondern mit ihren Seitenflächen mehr oder weniger aneinander gewachsen, meistens tiefere oder flachere, auf ihre Basis senkrechte, Furchen bildend, die oft nur als Ritzen erscheinen.

Je grösser die Abweichung der Krystalle von der erwähnten prismatischen Form, oder auch je beträchtlicher die angedeutete doppelte Zusammenhäu-

fung derselben wird, desto verworrener werden auch die Ritzen an ihrer Oberfläche und desto unkenntlicher die bemerkte schräge Richtung derselben an den Abstumpfungs- und Seitenflächen der vollkommensten Krystalle. Dennoch fast durchgehends sieht man an diesen zusammengehäuften Krystallen schräg gegen die Achse laufende Sprünge.

Diese stangenförmig zusammengehäuften Krystalle sind mit dünnen leicht abtrennbaren Kalkspath-Schichten gleichsam cementirt. Zuweilen sind sie auch mit Kieselerde angelaufen.

Die Bergart, worin die Krystalle eingewachsen sind, besteht aus demselben ungeformten Fossile, Feld- und Kalkspath, nicht selten mit kleinen Granaten und Bleiglanz begleitet.

Wir haben also ein Fossil vor uns, das freilich, in Rücksicht der Härte, des Glanzes, der Sprödigkeit, der Zerspringbarkeit, der Beschaffenheit der Bruchstücke und einigermassen auch der Farbe, Aehnlichkeit mit dem Vesuvian hat; aber auch in den übrigen, und zwar den wesentlichsten Kennzeichen, sich von ihm unterscheidet. Die specifische Schwere ist verschieden, verschieden der Bruch, ganz anders sein Verhalten vor dem Löthrohre und vor dem Electrometer; das Gefüge der Krystalle und seine geognostische Verwandschaft. Es kann also kein Vesuvian seyn; und läßt sich auch nicht einmal mit denjenigen Fossilien verwechseln, die Häuy sorgfältig mit dem Vesuvian vergleicht und bestimmt; um alle mögliche Verwechselung zu vermeiden. Vom Granat unterscheidet es sich hauptsächlich durch die Krystallisation, den Bruch, den Glanz und das Verhalten vor dem Löthrohre und vor dem Electromet-

ter. — Vom Hyacinth wird es durch die specifische Schwere, die Härte, den Glanz, den Bruch, das Verhalten vor dem Löthrohre und die Krystallisation unterschieden. — Mit dem Chrysolith es nicht zu verwechseln kann schon allein das Ansehen der äußern Oberfläche hinreichend seyn. — Mit dem Turmalin gestattet die Electricität keine Verwirrung. — Endlich mit dem Sommit hat nur sein Verhalten vor dem Löthrohre eine entfernte Aehnlichkeit.

Am leichtesten ließe es sich mit dem gemeinen Schörle, oder auch mit dem Stangenstein verwechseln. Aber durch die Electricität allein wird es charakteristisch vom Ersten unterschieden; und der Glanz, der Bruch, das Verhalten vor dem Löthrohre und die erwähnte schräge Richtung der Ritze und der Sprünge der Krystalle gegen die Achse entsagen uns, es für Stangenstein zu halten.

Wie mich dünkt, trägt dieses Fossil das Gepräge einer neuen Gattung, (species) deren Charakteristik, eine specif. Schwere $> 3,54$ und $< 3,55$; eine Härte größer als die Härte des Glases und geringer als die des Quarzes; ein unebener - kleinkörniger - splittriger Quer - und ein blättriger Längbruch; keine Aeußerung von Electricität sogar gerieben und gewärmt; und eine im Anfange mit etwas Geräusch begleitete, ziemlich leichte Schmelzung vor dem Löthrohre zu einem gelblich-braunen schwammigten Glase, sämmtlich bilden.

Aus Freundschaft für mich hat der Hr. Profess. Berzelius die Entmischung dieses Fossils übernommen. Seiner Analyse gemäß enthält es

Kieselerde	56,00
Kalkerde	57,65
Thonerde	17,50
Talkerde	2,52
Eisenoxyd	5,25
Eine Spur Braunsteinoxyd	
Flüchtige Theile	0,36

 99,28

Hierdurch wird die Murraysche Untersuchung, wenigstens in Rücksicht der qualitativen Mischungstheile, bestätigt:

Nach Murray enthielt dasselbe Fossil:

Kieselerde	35,87
Kalkerde	34,32
Thonerde	17,87
Talkerde	2,78
Eisenoxyd	6,75
Braunsteinoxyd	0,31
Flüchtige Theile	0,25

 98,15

Aus beiden Untersuchungen sieht man aber, daß Talkerde einen Bestandtheil dieses Fossils ausmacht; mithin daß es, auch chemisch betrachtet, kein Vesuvian seyn kann; wenn man etwa nicht willkührlich diesen Theil von Talkerde, der zu seiner mineralogischen Homogenität gehört, für heterogen erklärte; wozu uns weder sein äußeres und inneres Ansehen, noch seine geognostische Verwandtschaft berechtigt *).

*) Der Kalkstein, worin dieses Fossil vorkommt, enthält, der Analysis des Herrn Ruthoff zu Folge, keine Spur von Talkerde.

Eben so wenig läßt es sich auch chemisch mit andern Fossilien verwechseln, wenn man nicht, gleich willkührlich und noch dazu folgeschief, auf bloße Annäherung qualitativer Bestandtheile, die Identität der Mineralkörper gründen und auf solche Identitäten ein chemisch - mineralogisches System bauen will.

Sollten nun außerdem, durch das oben Angeführte, geschicktere Mineralogen veranlaßt werden meiner Meinung beizutreten, und dieses Fossil für eine neue Gattung zu erkennen, so würde ich mich alsdann zum Vorschlage erdreistet fühlen, es im System unter dem Namen *Gahnit* *) zwischen dem Stangenstein und dem Schörle aufzunehmen.

*) Diesen Namen empfehle ich, dem Hrn. Assess. J. Gottl. Gahn aus Fahlum zur Ehre, einem Manne, der durch seine wissenschaftlichen Verdienste den gerechtesten Anspruch dazu hat.

*N a c h t r a g**zu**den Versuchen über die Grenzen der Verbrennlichkeit gasförmiger Flüssigkeiten *),**von**Theod. v. Grotthuss.*

(Aus einem Briefe an den Herausg.)

Erst vor einigen Wochen habe ich den 1sten Bd. Ihres chem. Journ. erhalten und darin (S. 395.) Hrn. Prof. Pfaff's Einwendung gegen die von mir auf directe Versuche gegründete Theorie der Wassersynthese gelesen. Sie wissen, wie schwer es in Russland ist, Journale zu halten, da sie dahin eigentlich nur mit Post versandt werden dürfen, und unsere Hrn. Postmeister besonders in den Provinzen gar viel zu wünschen übrig lassen. Ich habe zwar v. Humboldt u. Gay-Lussac's Abhandlung über die Analysis der Luft vor einigen Jahren mit vielem Interesse gelesen und mir mehreres daraus notirt; aber ich gestehe es offenherzig, daß ich sie während meiner Versuche über die Synthesis des Wassers nicht unter Händen gehabt habe, denn leider habe

*) S. d. Journ. Bd. 3. Heft 2. S. 129.

ich sie hier in Kurland und Lithauen bis jetzt nicht aufreiben können, ungeachtet ich sie schon seit 2 Jahren suche. Indefs glaube ich diese Abhandlung wo es nöthig war in meinem Aufsatz (über die Synthesis des Wassers) citirt zu haben. Was aber den Versuch der Herren v. Humboldt und Gay-Lussac anlangt, mit dem Pfaff zu beweisen denkt, daß die Entzündung eines Gas *nicht* von der *Compression* — ein Resultat der durch Temperaturerhöhung bewirkten Expansion und Resistenz — abhängt, wie ich es doch bewiesen zu haben glaube, so muß ich gestehen, daß ich gerade in *diesem* Versuch und einer *Abänderung* desselben einen neuen und schönen Beweis der *Wahrheit* jener Theorie finde. Ein Gemenge aus 1 Maafs Oxygen- und 2 Maafs Hydrogen-Gas wird, wie ich erfahren habe, *bei dem gewöhnlichen Drucke der Atmosphäre* in der Glühhitze und hoch ehe das Glas schmilzt allerdings *entzündet*; dagegen kann unter gleichen Umständen das Hydrogengas, mit *atmosphärischer Luft* in jedem beliebigen Verhältnisse gemengt, selbst in der Glühhitze des schmelzenden Glases *keinesweges entzündet* werden *).

*) Dieß haben mehrere genaue Chemiker beobachtet, und ich selbst habe mich davon überzeugt. Gadolin in Croll's Annalen 1798. S. 226 ferner Fourcroy Syst. des Connaissances sagt ausdrücklich T. I. S. 145. Le seul contact de la lumière ou du calorique, isolés l'un de l'autre, ne le fait pas prendre feu. Le charbon et le métaux rouges ne l'enflamment point. (d. h. das Wasserstoffgas). Bonvoisin in seinem Elementi di Chimica etc. Parte I. S. 81 sagt ebenfalls: „Il gas idrogeno unito a un po d'ossigeno si accende della Scintilla elettrica, e non viene acceso da un carbone infuocato che non dia fiamma.“ Mehrere andere Schriftsteller versi-

Da ich nun bedachte, daß sich die Temperatur des Glühens in diesem letztern Fall gerade wie der electriche Funken verhält, daß ein solches aus atmosphärischer Luft und Oxygengas bestehendes Gemeng eben so wenig zu entzünden vermag, wenn nämlich die Ausdehnung dieses Gases derjenigen ungefähr gleich kommt, die es durch die Temperatur des Rothglühens erfährt, so schloß ich daraus, daß auch ein Gemeng aus reinem Oxygen- und Hydrogen-Gas bei gehöriger *Verminderung* des atmosphärischen Druckes, so daß das Gas genöthigt wird, einen Raum einzunehmen, darin es sich in demselben Verhältniß befindet wie in der atmosphärischen Luft, seine Entzündbarkeit in der Glüehitze verliert und fand diesen Schluß durch einen Versuch, den ich in einer Barometerröhre anstellte, bestätigt. Das Nähere hierüber und noch mehreres hieher gehörige hoffe ich Ihnen in einiger Zeit mittheilen zu können. Hier will ich nur so viel bemerken, daß bei einem Drucke, der einer Quecksilbersäule von 6 bis 7 Zoll gleich ist, die Entzündbarkeit des Sauerstoff- und Wasserstoffgases in der Glüehitze (wodurch das Gas bei dem gewöhnlichen Drucke nur um 3mal ausgedehnt wird) aufhört, und schon daraus unwidersprechlich zu schliessen ist, daß es bei dieser Verbrennung so wie bei jeder andern) *hauptsächlich* auf die *Dichtigkeit*, oder, mit andern Worten, auf die *Compression* der

chern das Gegentheil, aber wer ist wohl im Stande alle die Irrthümer aufzudecken, die sich in den voluminösen Werken schreiblustiger Autoren befinden, und muß man nicht beim Anblick einer großen Bibliothek mit Schrecken ausrufen: „*Wie viel oder vielmehr wie wenig in so vielem!*“

elastischen brennfähigen Gastheilchen ankommt. Indessen bestimmt nicht *blos* die Ausdehnung oder die Dispersion des brennbaren Fluidums in einem gewissen Raum die Grenze der Verbrennlichkeit, sondern die *Natur des Mediums* darin es vertheilt ist, trägt auch das ihrige dazu bei. So z. B. kann eine geringe Portion kohlenaures Gas, der Knallluft beigemengt, die Entzündlichkeit derselben völlig vernichten; dagegen eine gewisse grössere Portion Azot, oder Hydrogengas, ihr noch keineswegs hinderlich ist.

Um eine Vorstellung zu bekommen von dem, was bei der Erhitzung eines Gases darin vorgeht und n zu zeigen, wie es möglich ist, daß in der Glühhitze die Theilchen desselben eine *momentane ausserordentliche Compression* erfahren, darf man ja nur eine mit einem *sichtbaren Dampf* (z. B. Rauch) gefüllte Röhre betrachten, an die man Wärme von oben anbringt. Augenblicklich entstehen Strömungen darin, die mit Behendigkeit nach allen Richtungen hinfahren und sich auch dann schon zeigen, wenn man nur den erwärmten Finger der Hand an die Röhre bringt. Ihre *Schnelligkeit* ist aber kaum mit dem Auge zu verfolgen, wenn man die Röhre der Flamme einer Kerze nähert; und muß nicht diese *Geschwindigkeit* alle Vorstellungen übersteigen, wenn man das in der Röhre eingeschlossene Gas der Glühhitze aussetzt? Müssen nicht diejenigen Lufttheilchen, die noch nicht den höchsten Grad der Hitze erfahren haben, vermöge ihrer grösseren Dichtigkeit gewaltsam in den glühenden Raum eindringen und auch sogleich wieder von den glühenden Wänden der Röhre fortgeschleudert werden? Kann aber wohl ein Theilchen, sey es auch noch

so klein, eines vollkommen elastischen Fluidums sich auch nur $\frac{1}{1000000}$ einer Linie weit in seiner eigenen Substanz bewegen, ohne dafs es zusammenpresset und zusammengepresset wird, und mufs nicht diese Compression in einem steten Verhältnifs mit der Bewegung und Dichtigkeit des Gases stehen? Nun ist aber die Dichtigkeit des Gases in der Glühhitze nur um $\frac{2}{3}$ von derjenigen unterschieden, die dasselbe Gas bei der Temperatur 0 R hat *). Die Bewegung der kleinsten Lufttheilchen (molecules) ist ausserordentlich, ja man könnte beinahe sagen unendlich grofs. Folglich können und müssen die in der Röhre allmählig bis zum Glühen erhitzten Lufttheilchen vermöge ihrer Dichtigkeit (oder mit andern Worten vermöge der Resistenz der Atmosphäre) und mittelst ihrer allmählig verschnellerten Bewegung endlich eine momentane, so ungeheure Compression in einzelnen Theilen erfahren, dafs man kaum anders als durch die Kraft des Schliessens sich eine Vorstellung davon machen kann, und erst dann würde Pfaffs Einwendung wirklich von Belang seyn, wenn er (wie er stillschweigend anzunehmen scheint) uns bewiese, dafs ein Gas bei dem allmählichen Erhitzen bis zum Glühen sich immerfort unbegrenzt ausdehnt, endlich den Druck der Atmosphäre vollkommen überwindet, und dann doch bei einem gewissen Grad der Hitze entzündet wird **). Man glaube doch ja nicht, dafs, weil die

*) Nollet's Leçons de Physique expérimentale, T. III. p. 251.

**) Es ist so wahr, dafs dieses die richtige Ansicht ist, dafs, wenn man Weingeist, oder Wasserdunst in die heisse mit Knallluft angefüllte Röhre hineinleitet, so dafs das

Röhre offen ist, das Gas daraus „frei und ungehindert“ entweichen könne; oder daß nichts der freien Ausdehnung desselben während der Erhitzung entgegen stehe. Die Luftsäule, die von der höchsten Grenze unserer Atmosphäre sich bis auf die Mündung der Röhre erstreckt, stemmt sich der expandirenden Wirkung der Wärme entgegen, und ich habe bewiesen, daß, wenn man die Höhe dieser Luftsäule bis auf einen gewissen Grad mindert, auch die Entzündbarkeit ihre Grenze erreicht. Wenn einmal die Expansion des erhitzten Gases sich ins Gleichgewicht mit der Resistenz der Atmosphäre gesetzt hat (welches geschieht, indem das Gas einen nur dreimal größern Raum einnimmt) so ist die Röhre mit Gas ganz so zu betrachten, als wäre sie hermetisch geschlossen. In dem glühenden Gas müssen natürlich die Lufttheilchen eine ausserordentlich schnelle Bewegung annehmen, weil es nicht möglich ist, daß sich die Wärme *durchaus* und vollkommen *gleichmäßig* darin ausbreite, indem jedes Lufttheilchen bei seiner Expansion *sogleich* wieder Wärmestoff *absorbirt* und in *einem* und *demselben* *Zeitmomente* die benachbarten Gastheilchen *comprimirt* und daraus Wärmestoff *absondert*. Es ist also eigentlich eine *oscillatorische Bewegung*, die zwei entgegengesetzte Wirkungen in *einem* und *demselben* *Zeitmoment* hervorbringt, und die Intensität beider Wirkungen kann, obgleich sie allemal nur *momentan* sind, dennoch unendlich groß seyn, wenn

Gas gehörig ausgedehnt wird und dann die Röhre bis zum Glühen erhitzt, die Entzündlichkeit ebenfalls aufhört und aufhören muß.

nur die Bewegung, oder die Dichtigkeit, ihr proportional ist. Das ganze Spiel dieser *gleichzeitig entgegengesetzt wirkenden* Kraft besteht also aus einer Reihe von auf einander folgenden *oscillatorischen Impulsen*, die in gar nicht zu berechnenden *Zeitmomenten* entstehen, gleich darauf vergehen und wieder aufs Neue entstehen. Eben aus dieser Ursache, weil nämlich die Existenz eines jeden Impulses *kaum einen Moment der Zeit einnimmt*, oder mit andern Worten, weil die *Zeit der jedesmal wirkenden Kraft* (Compression und Expansion) ein *Infinitesimum* ist, so kann diese Kraft, (sie sey auch noch so groß) *nur auf die Elemente der Körper*, nicht aber auf die Massen derselben wirken. Denn aus den Gesetzen der Mechanik ist es genugsam bekannt, daß die *physische* Wirkung einer Kraft, die Wirkung auf Massen, vom Element der Zeit bestimmt wird; und wenn die Zeit unendlich klein ist; so ist auch die Wirkung der Kraft $\frac{1}{2} = 0$ *). Ganz anders verhält es sich mit der *chemischen Attraction*, mit der Wirkung der Kraft auf die *Elemente* der Körper, wovon der Radius der Attractionssphäre, so wie auch das *Element der Zeit allemal Infinitesima* sind und *seyn müssen*, denn in dem *Moment der Berührung* (man denke sich ihn *unendlich klein*) ¹¹ zweier sich chemisch attrahirender Elemente findet auch *gleich* die *ganze* Wirkung der Kraft, das heißt die *Vereinigung*, Statt. Alle Thatsachen, die wir bis jetzt

*) Eben deswegen ist es auch *nicht nothwendig*, daß in dem angeführten Beispiele die mit Gas angefüllte Röhre durch die *momentane* Compression gesprengt, oder die Luftsäule fortgeschleudert werde.

im Gebiete der Chemie kennen, beweisen diesen Satz zur Genüge, und niemand hat noch bis jetzt zwei sich *chemisch* anziehende Körper z. B. ein Alkali und eine Säure, *unter Umständen, wo nichts ihrer Wirkung hinderlich war*, mit einander auch nur $\frac{1}{1000000}$ einer Secunde in *Berührung* gebracht, ohne daß nicht *sogleich* eine *Wirkung* (Vereinigung) erfolgt wäre, welche der *Anzahl* der in der Affinitätssphäre befindlichen *Berührungspunkte* entsprochen hätte. Wenn also in der *chemischen* Attraction das Element der Zeit ein *endliches* wird, so *schwindet* die Wirkung der Kraft und wird ein *Minimum* $\frac{1}{\infty} = 0$, schwindet hingegen das Element der Zeit und wird ein *Unendlichkleines* ($\frac{1}{\infty}$), so *steigt* die Wirkung der Kraft und erreicht ihr *Maximum*, das man für *jeden* *besondern Fall* als ein φ ansehen kann. *Folglich stehen diese beiden Kräfte* (die Gravität und die chemische Attraction) *rücksichtlich auf die Zeit, darin sie existiren, mit einander im Gegensatz*, eine Folgerung, die meines Wissens noch von niemanden berührt, und dennoch von der *größten Wichtigkeit* für die Theorie ist *). Die Statik der Physik ist also nicht die Statik der Chemie, und bis jetzt hat noch niemand, selbst Berthollet nicht, eine *wahre Statik* der Chemie geschrieben; aber um das weiter auszuführen und um alle die interessanten

*) In wie fern durch dieses Axiom die wohlersonnenen Hypothesen berühmter Männer, welche sich alle nur ersinnliche Mühe gegeben haben, um die Gravitationskraft mit der chemischen Attraction zu identificiren, widerlegt werden, mag ich hier nicht erwähnen. Conclusionen gelten nicht als Hypothesen!

Sätze abzuleiten, die aus dieser Folgerung fließen, dazu gehört mehr Zeit, als ich in diesem Augenblick darauf verwenden kann.

Um zu zeigen, wie sehr die *physische Kraft*, oder die Wirkung der Kraft auf *Massen*, von dem Element der Zeit abhängt, darf man nur ein großes Gewicht A betrachten, das über eine Rolle an einem Seidenfaden aufgehängt, und an dessen anderem Ende ein kleines Gewicht B angebracht ist; wenn A *langsam* sinkt, so wird B bis zur letzten Grenze gehoben, laßt man aber A aus einer gewissen Höhe *plötzlich* fallen, so reißt der Seidenfaden, ohne daß B auch nur um ein *Merkliches* bewegt würde. Ehe aber der Faden riß, konnte doch die ganze Kraft der Schwere von A auf B wirken, *wenn nur die Dauer* dieser Kraft es gestattet hatte. Auch läßt sich ferner aus bekannten Thatsachen beweisen, daß ein vollkommen elastisches Fluidum, wie z. B. eine Luftsäule, die in einem Schießgewehr eingeschlossen ist, durch eine *geringe* Resistenz, durch einen leichten an der Mündung des Laufs hineingesteckten Pfropf, (ja sogar durch Spinngewebe), bei einer *schnell* wirkenden heftigen Kraft, so sehr zusammengepreßt werden kann, daß daraus die furchtbarsten Explosionen (das Platzen des Schießgewehrs) entstehen, und folglich jene an sich *unbedeutende* Resistenz in dem *gegebenen Zeitmoment* so viel Widerstand ausübt, als wäre sie *ausserordentlich groß*.

Also kann in einer offenen mit Wasserstoff- und Sauerstoffgas gefüllten Röhre, wenn sie allmählig bis zum Glühen erhitzt wird, *endlich* eine *momentane ausserordentliche Compression* in einzelnen Theilen dieses Gases, durch den Druck der Atmo-

sphäre und der gewaltig schnellen Bewegung der glühenden Lufttheilchen hervorgebracht werden, und zum Beweise, daß diese Compression hiebei die *Hauptrolle* spielt, dient das von mir beschriebene Factum, daß, *wenn man die Höhe der auf die Mündung der Röhre drückenden Luftsäule allmählich mindert, auch die Entzündung des Gases in der Glühehitze endlich vollkommen aufhört*, und es ist übrigens leicht einzusehen, daß die zuerst erfolgende Verbrennung dieser am meisten comprimierten Gastheilchen gleich darauf (nach einem steten Gesetze) die Verbrennung des übrigen Gases bestimmt. Selbst die Versuche von Biot und De la Roche widerlegen diese Theorie keinesweges, denn es ist möglich, ja wahrscheinlich, daß bei der sehr schnellen Bewegung der glühenden Gastheilchen diese eine *momentane Compression* erleiden, welche bei weitem den Druck von 50 und auch von 100 Atmosphären übertrifft. Ueberdies habe ich auch nie behauptet, daß die *Compression* die *einzige* wirkende Kraft bei dem Verbrennen der gasförmigen Substanzen ist; ich *glaube* vielmehr, daß ein Conflict von mehreren Kräften bei diesem Phänomen stattfindet. Die Electricität ist ja schon ein Resultat der Compression (und der damit verbundenen Reibung) zweier heterogenen elastischen Flüssigkeiten; ja sogar die durch Erhitzung immer mehr steigende Tendenz eines Gasgemenges sich mit Wasser zu verbinden, *kann* auch schon die Synthesis des Wassers gleichsam *prädisponiren* und ein Element jener Kräfte werden; aber alles dieses ist (wenn es auch noch so wahrscheinlich scheint) bis jetzt nur *hypothetische Muthmaßung*, dagegen ich die Noth-

wendigkeit der Compression durch Versuche bewiesen habe. Auch kann man beweisen, dass die Electricität allein ohne Compression, die Verbrennung der Knallluft selbst bei dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre nicht zu bestimmen vermag, denn wenn man mittelst einer feinen spitzen Nadel einen schwachen sich ausbreitenden electricischen Strahlenbüschel in ein Gemeng aus 2 Theilen atmosphärischer und 1 Theil brennbarer Luft hineinleitet, so wird dasselbe nicht eher dadurch entzündet, als bei immer verstärkter Electricität der Strahlenbüschel endlich zum comprimirenden Funken ausartet. Warum wird denn die electricische Polarität nicht durch den electricischen Strahlenbüschel erweckt? —

Das „höhere allgemeine Erklärungsprincip“ welches Pfaff in einer Polarisirung zu finden meint, gründet sich freilich nicht auf die untrüglichen Gesetze der Mechanik, aber allerdings wohl auf das trügliche Spiel der Phantasie, denn so einladend es auch seyn mag, so ist es doch nur eine Hypothese, so lange man diese „Polarisirung“ nicht gerade für diesen Fall durch Versuche von Gültigkeit beweiset.

Uebrigens glaube ich, diese Idee der Polarisirung zuerst und zwar ein Jahr vor Davy in einem Memoire aufgestellt zu haben, darin ich die galvanische Wasserzersetzung (ein Problem, das, trotz den Anstrengungen der scharfsinnigsten Köpfe, mehrere Jahre hindurch die Verzweiflung der Chemie Lavoisier's gewesen war), vermöge der electricisch-galvanischen Polarität in den Elementen des Wassers erklärt, ja sogar eine Kupfertafel zur Erklärung beigelegt habe, worauf diese Elemente mit den $- + - +$ Zeichen bemerkt sind. Diese Ab-

andlung wurde in Rom zu Ende des Jahres 1805 gedruckt und einige Monate später, liefs sie Fourcroy, dem ich sie zugeschickt hatte, in den Annales de Chimie Avril 1806 aufs Neue abdrucken *). Ungefähr ein Jahr später erschien Davy's interessante Abhandlung, worin ich ganz *dieselbe* Theorie aufgestellt fand, und mich darüber nicht wenig freuete, weil ich wohl wufste, dafs sie durch die Autorität dieses talentvollen Chemikers mehr Eingang bei den Naturforschern finden würde. In einer zweiten Abhandlung von mir, die auch in den Annales de Chimie, Juillet 1801 und noch vor Davy's Abhandlung erschienen ist, sagte ich am Schlusse derselben ausdrücklich (p. 34) „Il me paroît probable, que dans la decomposition galvanique de l'eau, chacun des deux

*) Ueberhaupt enthält dieses Memoire eine Menge Thatsachen in Kürze zusammengefaßt und auch die Theorie der Polarität suchte ich darin, durch Versuche zu beweisen. Ferner habe ich schon damals die Präcipitation und Vegetation der Metalle am — Pol, so wie die Säuerung am +, Pol, und auch die Niederschlagung der Erden am — Pol u. s. w. bemerkt. Auch fand ich und habe mich dessen selbst später versichert, dafs die concentrirte Schwefelsäure am + Pol einen höhern Oxydationsgrad annimmt, so dafs sie fähig wird, Gold aufzulösen, welches mit schwefelsaurem Eisen als ein dunkel violettes fast schwarzes Oxyd daraus gefällt wird, woraus also zu schliessen ist, dafs wirklich ein solcher Oxydationsgrad der concentrirten Schwefelsäure auch *chemisch* hervorzubringen seyn mufs, und in dem letzten Paragraphen deutete ich auf eine Anwendung der gegebenen Theorie auf alle Phänomene der Natur hin. Mein damals in Neapel noch lebender Freund D. Thomson nahm einige Exemplare davon, um sie nach London zu schicken.

principes composans de ce liquide s'unissent intimement au fluide électrique de celui des poles, qui l'attire et que c'est en vertu de cette union que les deux passent à l'état de fluides élastiques. l'on parvenoit à le démontrer, la lumière produite par la combustion du gaz hydrogène s'explique aussi par la prompte réunion des deux fluides électriques devenus libres. Ich habe mich also bei meiner Erklärung der Wassersynthese nur solcher Prinzipien bedienen wollen, zu denen ich durch den Verlauf der Erfahrung gelangt bin, und ich glaube nun erleuchtend bewiesen zu haben, daß die Compression unmittelbar nothwendige Bedingung der Entzündung des Hydrogengases ist; ob aber während dieser Compression Electricität, oder irgend eine andere Kraft die Entflammung vermittelt, darüber können wir dem jetzigen Zustande der Wissenschaft noch nicht Gewisses entscheiden, wiewohl es zu wünschen wäre, daß die mit so viel Wahrscheinlichkeit überall chemischen Proceß als Hauptagens zu vermuthen Electricität, doch endlich einmal wirklich durch Versuche darin erwiesen werden möge. —

Nachschreiben.

Meine früheren Angaben, betreffend die Grenzen der Entzündlichkeit brennbarer Gasmenge bei abnehmender Dichtigkeit bedürfen einer näheren Bestimmung der Temperatur und einer genaueren Angabe der Proportion der gemengten Gasarten zu einander bei welcher jene Versuche angestellt wurden, Umstände von Wichtigkeit, auf die ich früher zu weichen achtete. Ich habe diese Experimente jetzt in

Quecksilber gefüllten *Barometerröhren* wiederholt und gefunden, daß man auf diese Art weit genauere Resultate als mit der Luftpumpe erhält, wie aus Folgendem zu ersehen ist. Eine etwas über 28 Z. lange Barometerröhre wurde an einem Ende mit einem genau schließenden Kork versehen, durch den ein messingener an beiden Enden in zwei kleine Kugeln auslaufender Draht in die Röhre hineinreichte. Kork und Draht wurden an der Flamme eines Lichts mit heissem Siegelack vollkommen luftdicht verschmolzen und bei jedem neuen Versuch konnte ich den Draht, wenn ich den Lack gehörig schmelzen liefs, entweder (je nachdem es erforderlich war) höher hinauf oder tiefer hinabschieben, worauf er aufs Neue hermetisch angeschmolzen wurde. Nun füllte ich die Röhre mit reinem ausgekochten Quecksilber und stürzte sie in ein Gefäß um, das mit diesem Metall gehörig angefüllt war. Ich überzeugte mich jedesmal, daß die Röhre vollkommen luftdicht schloß, indem ungeachtet allen Schüttelns und Bewegens derselben dennoch das Quecksilber die ganze Röhre füllte, und kein einziges bemerkbares Luftbläschen hineinzudringen vermochte. Itzt liefs ich aus einer andern kleinen Röhre so viel von einem Gasgemeng, das aus 2 Theilen atmosphärischer Luft und 1 Theil Wasserstoffgas (dem Volum nach) bestand, hineinsteigen, bis es, wenn die lange Röhre nur 1 Zoll tief unter dem Niveau des unten befindlichen Quecksilbers hineingetaucht war, gerade 5 Zoll oben einnahm. Der Versuch wurde in einem temperirten Zimmer bei 15° R. Wärme und an einem Tage vorgenommen wo das Quecksilber im Barometer genau 28 Zoll hoch stand. Da nun von dem Niveau das unten im

Apparat befindlichen Quecksilbers sich eine Säule dieses flüssigen Metalls in der senkrecht gestellten Röhre von 23 Zoll bis zur Gasregion erheben, so ist klar, daß der Druck den dieses Gas erlitt einer Quecksilbersäule von $28 - 23 = 5$ Zoll entspricht, folglich das Gas einen $\frac{28}{5} = 5\frac{1}{5}$ mal größern Raum als unter gleichen Umständen bei dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre einnahm. Bei diesem Grad der Dichtigkeit konnten 2 Zoll lange starke electrische Funken, die ich aus Leydner Flaschen durch das Gas überspringen ließ (indem ich nämlich das negative Beleg mit dem Quecksilber und den positiven Knopf der Flasche mit dem obern Knopf des eingekütteten Drahts in Berührung brachte) durchaus *keine Entflammung* desselben bewirken. Bei dem ersten Funken war zwar noch eine Spur von Absorption zu bemerken, sie war aber so gering, daß man sie vernachlässigen konnte und mochte in dem ganzen Gas-Volum von 5 Zoll noch nicht $\frac{1}{2}$ Linie betragen haben. Ich wiederholte diesen Versuch mit neuem Gas, in derselben Proportion gemengt und bei einer gleichen Quecksilberhöhe von 23 Zoll in der Röhre; anstatt aber wie vorher die Röhre senkrecht zu stellen, neigte ich sie so lange bis das Quecksilber sich der zur Ableitung der Electricität bestimmten Drahtspitze ungefähr auf einen halben Zoll weit genähert hatte und die senkrechte Höhe der Quecksilbersäule nur 21 Zoll betrug; nun ließ ich einen Funken durchschlagen und sogleich *entzündete* sich das Gas. *Die Entzündlichkeit des Hydrogengases durch Electricität hört also in unserer Atmosphäre bei einer Temperatur von 15° R. nicht eher auf als bei einem Druck der Luft der einer Quecksilbersäule*

von 5 Zoll entspricht, ein Luftdruck, dem nach Delue's Methode (vorausgesetzt dass die Temperatur sich nicht ändere) mit Hülfe der Logarithmen berechnet, eine Perpendicularhöhe von 45000 Par. Fuss entspricht *).

In einer niedrigern Temperatur, wie sie wirklich in den obern Regionen stattfindet, muss diese Höhe immer noch steigen, weil alsdann die Dichtigkeit des Gases mithin seine Combustibilität zunimmt, dagegen in einer höhern Temperatur welche die Ausdehnung vermehrt, die Grenze der Entzündlichkeit sich allmählig der Erdoberfläche nähert. Folgende Experimente dienen zur Erläuterung dieser Wahrheit. Ich füllte die Röhre so weit mit dem erwähnten Gasgemeng bis dasselbe einen Druck einer Quecksilbersäule von $28 - 21 = 7$ Zoll erfuhr, und da ich mich früher versichert hatte, dass es sich auf diese Weise bei einer Temperatur von 15° R. noch recht gut durch den electrischen Funken entflammen liess, so suchte ich es itzt durch eine kleine brennende Weingeistlampe von aussen so lange zu erhitzen, bis das Gas um $\frac{1}{3}$ am Volumen zugenommen hatte, und das Quecksilber verhältnissmässig gesunken war. Da ich schon vor dem Versuch den zur Ableitung bestimmten Draht einige Zoll tiefer hinabgeschoben und wieder verküttet hatte, so konnte ich aus einer geladenen Leydner Flasche den Funken leicht überspringen lassen, der aber nicht mehr die Entflammung zu bestimmen vermochte, ungeachtet der Druck auf das Gas beträchtlich grösser war als vorher. Noch in einem andern Versuche, den ich in einer kürzern

*) Ich nehme die runde Zahl.

nur 23 Zoll langen eben so präparirter Röhre anstellte, habe ich sogar gefunden, daß die Wärme der über Kohlenfeuer erwärmten Hand, welche ich noch warm an die Röhre brachte, dadurch das darin enthaltene Gas ausdehnend, schon hinreichte um die Zündbarkeit dieses Gas gänzlich zu vernichten. Wenn ich aber die Röhre inclinirte und dadurch das Gas zwang die vorige Dichtigkeit wieder anzunehmen, so fand die Entflammung durch den electricen Funken selbst bei der erhöhten Temperatur immer noch Statt.

Das schon wäre hinreichend gewesen mich zu überzeugen, daß es bei der Entzündung des Wasserstoffgases *nur* auf die *Densität* desselben ankommt, und daß der Wärmestoff eine sehr *indirecte* Rolle dabei spielt; allein ich wünschte darüber noch mehr Gewisheit zu erhalten. Ich füllte also die lange Röhre aufs Neue mit so viel von dem schon erwähnten Gasmenge, daß es einen Druck 28—23 Zoll = 5 Zoll erlitt, und versicherte mich, daß es bei dieser Ausdehnung *nicht* entflammt werden konnte, wenn nämlich die Temperatur 15° R. betrug. Nun erhitzte ich den obern Theil des schief geneigten Rohrs mit der Lampe so lang, als ich es nur ohne Gefahr des Springens wagen konnte. Das Quecksilber sank allmählig bis auf 20 Zoll, die Röhre wurde so heiß, daß wenn das Quecksilber die heißesten Stellen berührte, es einen Augenblick ins Kochen gerieth; nun inclinirte ich die Röhre allmählig bis das Quecksilber den vorigen Standpunkt nämlich 23 Zoll einnahm und hoffte das Gas bei dieser erhöhten Temperatur und dem gleichen Druck durch den electricen Funken entflammen zu können, aber

alle meine Mühe war auch hier wieder vergebens, so daß es schien, als *wenn über einen gewissen Grad der Expansion hinaus das Gas bei keiner Temperatur mehr zu entflammen sey*. Hier wurde die Resistenz des Gases durch Wärme vermehrt, und doch war die Entzündungsfähigkeit desselben bei gleicher electrischer Einwirkung und gleichem Druck noch immer dieselbe. Man muß aber wohl erwägen, daß die *Zahl der Berührungspunkte* der gemengten Gase in dem Raume, den der Funken durchlief, auch noch die nämliche war und folglich die Compression direct nicht größer seyn konnte, oder daß auch vielleicht das Gas genau um so viel ein besserer Leiter für die Electricität wurde, als es an Temperatur zugenommen hatte.

Gleiche Theile atmosphärischer Luft und Wasserstoffgas hörten nicht eher auf entzündlich zu seyn, als bei dem Druck einer Quecksilbersäule von $28 - 19 = 9$ Zoll, wurden aber noch bei $28 - 16 = 12$ Zoll recht gut entflammt, wenn nämlich die Temperatur $= 15^{\circ}$ R. war. Bei einem Druck einer Quecksilbersäule von $= 23 - 27 = 1$ Zoll habe ich neuerlich in eben der Temperatur von 15° R. ein Gemenge aus 1 Theil Sauerstoffgas und 2 Theilen Wasserstoffgas durch den electrischen Funken zum Theil verbrannt; wenigstens sprang das Quecksilber gleich nach den ersten Funken um einige Linien in die Höhe, jedoch konnte ich eine eigentliche Entflammung nicht dabei wahrnehmen vielleicht weil der Versuch bei Tag angestellt wurde. Hier war ich wieder genöthigt gewesen, mir das Sauerstoffgas aus Braunstein zu verschaffen, weil ich nur noch einen geringen Vorrath von salzsauren Kali besitze, das ich hier im Lande

bisher nicht habe bekommen können, während es mir an Zeit gemangelt hat, es selbst zu bereiten. Ich zweifle daher keinen Augenblick, daß man *möglichst reines Sauerstoffgas* und *möglichst reines Wasserstoffgas*, in der zum Brennen *tauglichsten* Proportion gemengt, auch noch bei weniger als 1 Zoll Quecksilberhöhe verbrennen kann, wenn nämlich die Temperatur nicht 15° R. übersteigt. Es wäre zu wünschen, daß diejenigen Experimentatoren, die so glücklich sind, bessere Apparate als ich sie habe zu besitzen, ein ganz *genaues* Resultat darüber der Wissenschaft lieferten.

Ich habe in meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand (über die Synthesis des Wassers in d. Journ. Bd. 3. H. 2.) geglaubt, daß das Sauerstoffgas mit Hydrogengas in dem Verhältniß von 1 : 2 gemengt, schon bei einem Druck einer Quecksilbersäule von $1\frac{3}{4}$ Zoll entzündlich zu seyn aufhört. Dieses kann auch in so ferne wahr seyn, als man dabei auf die höhere Temperatur Rücksicht nimmt, bei der ich damals im Sommer experimentirte. Bei einer Temperatur von 15° R. und bei Anwendung vollkommen *reiner* Gasarten muß aber sicherlich die Grenze der Entzündbarkeit noch weiter hinaus liegen, als ich sie eben angegeben habe. Merkwürdig ist es, daß die Glühhitze ein Gemeng aus atmosphärischer Luft und Hydrogengas bei dem gewöhnlichen Luftdruck, in keiner Proportion zu entflammen vermag, ungeachtet, nach Nollet, die Luft von der Temperatur 0° R. bis zur Temperatur des Glühens *nur* um 5mal ausgedehnt wird, eine Ausdehnung bei welcher die Entzündung durch den electrischen Funken noch stattfindet. Ich glaube indessen, daß wenn die Luft

mit Hydrogengas gemengt ist diese Ausdehnung größer seyn muß, denn ich habe gefunden, daß auch in der Glühehitze eine *stille* Wassersynthese vorgeht. In eine über Quecksilber umgestürzte Röhre, die ich zur Hälfte mit 2 Theilen atmosphärischer Luft und 1 Theil Hydrogengas gefüllt hatte, und auf die ich die Flamme der Schmelzlampe bis zum Glühendwerden spielen liefs, fand ich, nach dem völligen Erkalten das flüssige Metall höher stehen, als vor dem Versuche.

Aus allen diesen Experimenten lassen sich nun wie ich glaube, wichtige Folgerungen in Betreff der Theorie des Brennens und der Wärmecapacität des *luftefüllten* und *leeren* Raumes ableiten. Ich enthalte mich aber es itzt zu thun und wünsche noch immer mehr Thatsachen zu sammeln, um alsdann vielleicht einen gemeinschaftlichen *wahren* Ausdruck oder, mit andern Worten, eine Theorie derselben aufstellen zu können. So viel erhellt indess aus allen diesen Resultaten, daß wenn man sie mit denen vergleicht, welche v. Humboldt und Gay-Lussac (Bd. 5. des N. Allg. Journ. d. Ch.) erhielten, man mit Gewissheit folgern kann, *daß die Grenze der Entzündlichkeit einer brennfähigen Gasquantität bei allmählig steigender Diffusion derselben nicht blos von der Grösse des Raums abhängt, darin es diffundirt wird, sondern auch von der Natur dieses Raums, und daß jene Grenze um so weiter hinaus liegt, je geringer die Dichtigkeit des gegebenen Mediums ist, darin die Diffusion geschieht.* So habe ich gefunden, daß ein und dasselbe Gasgemeng bei allmählig wachsender Diffusion im leeren Raume (oder

im Wärmestoff, dessen Dichtigkeit ≈ 0 ist) am spätesten *) weniger langsam im Hydrogengas, schneller im Sauerstoffgas und am schnellsten im kohlen-sauren Gas entzündlich zu seyn aufhört.

*) Sollte man hier nicht in Verachtung gerathen auch eine größere Wärmecapacität des leeren als des luftgefüllten Raumes zu schließen? C.

Erfahrungen und Bemerkungen
über die
Verfahrungsarten der Herren Deyeux, Bar-
ruel, Isnard, Drappiez, Hermbstädt und
Achard, den Zucker aus Runkelrüben dar-
zustellen;

von
K. A. NEUMANN,
 Prof. der Chemie und Technol. in Prag *).

E i n l e i t u n g.

Durch französische und deutsche Zeitschriften ist bekannt geworden, daß die Herren *Deyeux, Barruel,*

*) Abschnitte aus einer größeren sehr gehaltvollen Abhandlung des Herrn Verfassers, von welcher zu wünschen ist, daß er sie in Verbindung mit seinen Untersuchungen über den Ahornzucker in einer besondern Schrift mittheilen möge. Obgleich, wie aus öffentlichen Blättern bekannt ist, Achard seine Verfahrungsart zum Theil abgeändert hat: so bleiben diese Bemerkungen, welche sich auf mehrjährige Erfahrungen nach Anleitung der Achardischen Schrift über Runkelrübenzucker gründen, noch immer sehr interessant. Sie werden auch für die practische Chemie als Wissenschaft stets von Interesse bleiben, selbst wenn der neue von

Isnard, Drappiez und Hermstädt bei der Darstellung des Zuckers aus Runkelrüben neue und besonders vortheilhafte Verfahrungsarten entdeckt haben. Dieß hat nicht allein großes Interesse erregt, sondern auch die Meinung veranlaßt, als ob die schon seit mehreren Jahren in Deutschland bekannt gewesenen Verfahrungsarten und insbesondere die von Herrn Achard herrührende, höchst mangelhaft seyn, um so mehr, weil einige der genannten Chemiker versichern, die Achard'sche Verfahrungsart nach allen ihren Beziehungen geprüft zu haben, und durch eigene Beobachtungen auf von derselben wesentlich verschiedene und vortheilhaftere gekommen zu seyn. Das Gegentheil zu behaupten, ohne alle bisher in Deutschland bekannt gewesene und besonders ohne die neueste Achard'sche Verfahrungsart aus eigener Erfahrung zu kennen, würde vorëilig die Achtung verletzen, welche die Verdienste dieser ausgezeichneten Chemiker in Frankreich und Deutschland eingeßloßt haben; und dieß thun zu wollen, ohne auch ihre eigenen Angaben selbst genau befolgt zu haben, würde nur das Bestreben verrathen, Autoritäten beglaubigter Männer durch eigene Autorität unterdrücken und den Fortschritten der Künste Fesseln anlegen zu wollen, da in deren Gebiete aufgestellte Behauptungen nur durch gegenseitige Erfahrungen widerlegt werden dürfen. Dieser Grundsatz veranlaßte uns, die von den genannten Chemikern

Kirchhof eingeschlagene höchst merkwürdige Weg zur Gewinnung des Zuckers (Bd. 4. S. 108 f. dieses Journals) alle andere Verfahrungsarten verdrängen sollte.

d. H.

bekannt gemachten Verfahrensarten einer genauen Prüfung zu unterwerfen. Aber die Achtung für die Wahrheit bestimmte uns auch, die dabei gemachten Bemerkungen dem Publikum zur weiteren Prüfung vorzulegen.

Es muß jedoch hier angeführt werden, daß die folgenden Bemerkungen dem größten Theile nach ursprünglich von Herrn *Fischer*, *k. k. privilegirten Runkelzuckerfabrikanten zu Ziak in Böhmen*, herühren, der wir aus öffentlichen Blättern bekannt ist, sich seit mehreren Jahren bemühte, diese Fabrication im Großen auszuüben, und dabei Gelegenheit hatte, sich vielseitige Erfahrungen über diesen Gegenstand zu erwerben. Da denselben jedoch Berufsgeschäfte nicht zu viel Muße verstatteten, um die gemachten Erfahrungen so zu ordnen, wie sie hier erscheinen, so theilte er sie dem Referenten derselben zur Beurtheilung und zur öffentlichen Benutzung mit, der das Mangelnde ergänzte, alles seiner Ueberzeugung gemäß einkleidete und in einen solchen Zusammenhang brachte, daß jeder, den die Sache ernstlich interessirt, davon Nutzen ziehen könne. Er glaubt nicht, daß ihm der Vorwurf gemacht werden könne, Erfahrungen angeführt zu haben, die nicht wirklich gemacht worden sind, weil er selbst Gelegenheit hatte, Herrn Fischers Verfahren durch mehrere Wochen und zu wiederholten Malen zu beobachten, über jeden Fall, der nur irgend zweifelhaft schien, mit demselben Rücksprache zu nehmen und sich von deren Richtigkeit zu überzeugen. Er kann deshalb versichern, daß keine andere Erfahrungen angeführt worden sind, als solche, die entweder Herr Fischer, oder er selbst machte.

Um den folgenden Bemerkungen, nach ihren verschiedenen Beziehungen, die erforderliche Deutlichkeit geben zu können, ist es nothwendig, zunächst an das Wesentliche der von den genannten Chemikern angegebenen Verfahrungsarten, den Zucker aus Runkelrüben darzustellen, den Leser zu erinnern.

I. ABSCHNITT.

Uebersicht der verschiedenen Verfahrungsarten, Runkelrübenzucker zu gewinnen.

§. 1.

Die Verfahrungsart der Herren *Deyeux*, *Barriuel* und *Isnard* sind aus diesem Journale selbst Bd. 2. S. 565 — 382 und 480 — 502 bekannt und wir bitten den Leser, sie nochmals vor Lesung der hier mitgetheilten Kritik zu überblicken.

§. 2.

Herr *Drappiez*, Apotheker in Lille, befolgte folgende Verfahrungsart *).

1. Der abgepresste Saft wird sogleich auf die Hälfte abgedunstet,
2. nachdem ihm zuvor eine geringe Portion Kreide, und etwas gepulverte Kohle zugesetzt worden ist.
3. Der dadurch entsäuerte und abgedunstete Saft wird nun durch eine dichte Leinwand, die einen Weidenkorb bedeckt, filtrirt, und nun

*) *Moniteur universelle*. 1811. Avril 11. S. 390. Uebersetzt in *Grauvog'l über die Zuckerbereitung aus Runkelrüben*. Augsb. 1811. S. 50—71. *Hermstädts Bulletin* Bd. VIII. S. 49—51.

4. in Fässer, die an einem Ende ohne Boden sind, gebracht, und darin
5. mit schwefeliger Säure, welche in Gasform hindurch geleitet wird, durch Bewegung des Saftes, in Verbindung gebracht, die einen sehr starken Niederschlag darin veranlaßt und denselben merklich entfarbt. Die Quantität des schwefeligen Gases, welches erforderlich ist, um den Saft zu klären, schätzt Herr *Drappiez* dem vierten Theil derjenigen gleich, welche der ganze Saft würde absorbiren können.
6. Nach einigen Stunden Ruhe wird der Saft wieder in den Kessel zurückgegossen, und aufs Neue bis zur Hälfte seines Volumens abgedunstet.
7. Während dieses Abdunstens setzt er ihm in verschiedenen Zeiträumen an der Luft zerfallenen gebrannten Kalk, so wie auch gepulverte Kreide (kohlensauren Kalk) zu. Ergiebt sich hiebei, daß die Sättigung des Saftes nicht schnell genug erfolgt, so kann auch etwas schwache Holzaschenlauge hinzugegeben werden.
8. Wenn endlich der Saft hinreichend abgedunstet ist, wovon man sich dadurch überzeugt, daß er Faden zieht, so schreitet man zur Klärung folgendermassen:
 9. Man vermindert die Temperatur des Saftes so schnell wie möglich, indem man eine gewisse Quantität kalten Syrup zu demselben in den Kessel bringt, welcher bei einer vorhergegangenen Operation von der Moskowade abgeflossen ist.
 10. Zur nämlichen Zeit gießt man eine hinreichende Quantität Rindsblut hinein, und rührt alles recht wohl unter einander.

264 Neumann über Runkelrübenzucker-

11. Man wartet hierauf die Bildung des Schaumes ab und nimmt ihn hinweg, wenn er recht vereinigt ist.
12. Sodann beschleunigt man das Kochen so viel möglich, jedoch ohne daß der Syrup anbrennen kann.
13. Hierauf vertheilt man den Syrup auf flache Krystallisationsgefäße, die in einer Wärmtube auf Repositorien gebracht werden.
14. So wie sich nun Krystalle bilden, nimmt man diese hinweg und damit wird so lange fortgefahren, bis die fernere Bildung gänzlich geendigt zu seyn scheint.
15. Die so erhaltenen Krystalle werden hierauf in ihrem gleichen Gewichte Wasser aufgelöst, und die Auflösung einer neuen Klärung unterworfen.

§. 3.

Die Verfahrungsart des Herrn *geheimen Rath* *Hermstadt* ist im Wesentlichen *):

1. Um das Eiweiß von dem rothen Saft zu scheiden, wird derselbe in dem Klärkessel auf offenem Feuer nach und nach bis zum Sieden erhitzt, wobei
2. der geronnene Eiweißstoff in eben dem Maasse mit dem Schaumlöffel abgenommen wird, als er sich bildet, wobei man das gelinde Sieden des Saftes so lange fortsetzt, bis zuletzt kein Eiweißstoff mehr aus demselben herausgeworfen

*) Anleitung zur praktisch - ökonomischen Fabrikation des Zuckers und eines brauchbaren Syrups aus den Runkelrüben, so wie zur anderweitigen Benutzung desselben. Mit 6 Kupf. Berlin 1811.

wird, und der Saft eine mehr geklärte Beschaffenheit angenommen hat.

3. Nun wird zur Reinigung des Saftes von dem noch beiwohnenden schleimigen Bestandtheile, zur Zerlegung seiner ammoniakalischen Salze und zur Bindung der demselben noch beigemengten Aepfelsäure, in denselben Klärkessel die erforderliche Quantität reinen gebrannten und vorher mit Wasser gelöschten Kalkes dem Saft zugesetzt, derselbe unter anhaltendem Sieden ohngefähr eine Stunde lang erhitzt, bis der flüchtige Ammoniakgeruch verschwunden, und der Saft eine völlig klare und dem jungen Franzwein ähnliche Farbe angenommen hat.
4. Der so gereinigte Saft wird nun auf einen Klärungsbottich gebracht, worauf derselbe 24 Stunden ruhig stehen bleibt;
5. hierauf der Saft von dem Bodensatz abgezogen, und da derselbe noch immer gummige und schleimige Theile enthält,
6. mit Zusatz des fünfzehnten Theiles abgerahmter Kuhmilch gut unter einander gemengt und in einem Kessel nach und nach zum Sieden erhitzt, worauf die Gerinnung der Milch, und die neue Klärung des Saftes erfolgt, der dann
7. durch einen Spitzbeutel von Flanell oder Moltom gegossen wird, um ihn von den geronnenen Theilen vollkommen zu befreien.

So vorbereitet ist nun der Runkelrübensaft geschickt, um zur Consistenz eines dünnen zuckerreichen und wohlschmeckenden Syrups abgedunstet zu werden.

8. Die Verdunstung desselben wird in einer flachen, über freiem Feuer stehenden Abdampfungspfanne, bei einer Temperatur von 60 bis 70° R., so langsam wie möglich veranstaltet, und so wie der Saft verdunstet, wird der abgedunstete durch neu hinzugegossenen Saft ersetzt, und mit dieser Arbeit so lange fortgefahren, bis der ganze Saft die Consistenz eines in der Kälte sehr dünnflüssigen Syrups angenommen hat.
9. Hierauf wird das Feuer unter der Pfanne weggenommen und der darin befindliche Syrup, so heiß wie möglich, in ein reines hölzernes Gefäß gebracht, in welchem derselbe 24 Stunden stehen bleibt. Hier läßt derselbe einen braunen Bodensatz aus sich niederfallen, der in äpfelsaurem Kalke besteht.
10. Der dicke Bodensatz des Syrups wird mit, seinem Umfange gleichem, kalten Wasser verdünnt, auf jedes Quart desselben ein Theetopf voll abgerahmte Milch hinzugerührt, und alsdann das Gemenge zum Sieden erhitzt.
11. Der nun klar gewordene Syrup wird noch siedend heiß durch einen Spitzbeutel von Moltom gegossen.
12. Der klare Syrup wird nun ferner in einer Temperatur von 40° R. in flachen Schalen abgedunstet, bis man bemerkt, daß auf ihrer Oberfläche eine dicke krystallinische Masse von Zucker gebildet worden ist, die mit einem hölzernen Spatel niedergestossen, und mit dem übrigen flüssigen Syrup recht wohl unter einander gerührt wird.
13. Wenn sich nach einigen Tagen eine neue Zuckerkruste gebildet hat, so wird diese abermals

niedergestossen, und mit dem flüssigen Saft untereinander gerührt, und so fährt man mit dieser Operation so oft fort, bis die ganze Masse in der Schale einen körnigt krystallinischen Zustand angenommen hat.

- i. Die durch gelinde Erwärmung wieder flüssig gemachte Masse wird nun in Zuckerhutformen ausgegossen, und
- ii. so lange am Fußboden des geheizten Zimmers stehen gelassen, bis die ganze Zuckermasse in denselben erstarrt ist.
- iii. Die endliche und gänzliche Absonderung des zwischen den Krystallen hängenden Syrups und des Schleimzuckers wird durch Decken mit Thon bewirkt.

Aus dem Saft, der aus einem Centner Runkelrüben gezogen worden, gewinnt man nach der angegebenen Methode als Maximum $3 \frac{1}{2}$ Pfund, als Medium 3 Pfund und als Minimum 2 Pfund fertigen Rohzucker; es kann also das mittlere Verhältniß der Ausbeute auf 2 Pf. $26 \frac{3}{4}$ Loth, zum kleinsten Theile aber auf $2 \frac{3}{4}$ Pf. festgesetzt werden. Auf 100 f. Runkelrüben beträgt demnach diese Ausbeute in Maximum 2 Pf. $29 \frac{3}{4}$ Loth, im Minimum 1 Pf. $21 \frac{3}{4}$ Loth und im Mittel 2 Pf. $9 \frac{1}{2}$ Loth.

§. 5.

Die Verfahrungsart des Hrn. *Achard*, so wie dieselbe solche in seinem größeren Werke *) be-

Die europäische Zuckerfabrication aus Runkelrüben, in Verbindung mit der Bereitung des Branndweins, des Rums, des

268. Neumann über Runkelrübenzucker-

schrieben hat, und wie dieselbe in der *Ziater-Fabrik*, mit einigen, jedoch nicht wesentlichen, Veränderungen seit zwei Jahren befolgt wird, (denn auch die in seinem kleineren Werke *) für Haushaltungen angegebene, kann bei einer fabrikmäßigen Ausübung dieses Geschäftes keine Rücksicht genommen werden,) ist im wesentlichen folgende:

1. Der abgepresste Saft wird sogleich wie er aus der Presse geflossen ist, auf jede 100 Pf. W. G. **) mit $8 \frac{1}{2}$ Loth Schwefelsäure von 70° R. (zwischen 1,920—2,000 specif. Schwere) die vorher mit Wasser bis zur Dichtigkeit von 1,176 verdünnt ist, vermischt.,
2. Nach wenigstens 12, höchstens nach 36 Stunden wird auf 100 Pfund dieses gesäuerten Saftes 15 Loth gepülverte Kreide und hierauf noch 3 Loth gebrannter und mit Wasser abgelöschter Kalk, als Kalkmilch, zugesetzt.
3. Nun wird der Saft sogleich mit allen Zusätzen in einen Kessel gebracht, der unmittelbar über dem Feuer, dessen Wirkung sich durch die Einrichtung des Heerdes leicht vermehren, oder vermindern läßt, steht, und nach angefangener Erwärmung, bei etwa 20° R., auf jede 100 Pfund mit

Essigs und eines Caffee-Surrogats aus ihren Abfällen, u. s. w. Mit Kupf. Leipz. 1809.

*) Die Zucker- und Syrup-Fabrication aus Runkelrüben als ein von jedem Gutsbesitzer mit Vortheil auszuführenden Nebenzweig. Auf Kosten des Verfass. 1810.

**) Es werden hier Njed. Oesterr. und Wiener Gewichte und Maasse angenommen.

- 2 N. O. Seidel abgerahmter Milch (die ohngefähr 42 bis 45 Loth wiegen) gemischt und nun
4. durch Vermehrung des Feuers eine schnelle Erhitzung des Saftes bis zum Sieden und dadurch eine ebenfalls sehr schnelle Gerinnung des Eiweißes, welches darin enthalten ist, bewirkt.
5. So wie diese Gerinnung des Eiweißes vollständig geschehen und dasselbe auf die Oberfläche gestiegen ist, wird das Feuer sogleich unter dem Kessel weggeschafft, und der Saft mit seiner Schaumdecke ohngefähr eine Stunde lang in Ruhe gelassen.
6. Nach dieser Erhitzung und Ruhe des Saftes hat sich alles Eiweiß auf der Oberfläche in eine zähe, feste, fast trockene und poröse, mehr oder weniger gefärbte Masse gesammelt; diese wird nun behutsam mit einem Schaumlöffel abgenommen, damit von der geronnenen Masse nichts mit dem Saft vermischt werde.

Der auf diese Art behandelte Saft ist vollkommen klar, von weingelber Farbe, zeigt am Boden nur einen geringen aus Selenit bestehenden Bodensatz, und hat durch die Ruhe und hohe Temperatur, in welcher er ohngefähr eine Stunde lang erhalten wird, den Rübensgeschmack größtentheils verloren.

7. Der klare Saft wird hierauf mittelst einer Röhre so weit abgelassen, daß davon noch etwas wenig über dem Bodensatze stehen bleibt.

Nur allein der, nach Abfluß des völlig klaren Saftes, im Kessel bleibende Bodensatz erfordert, daß er durch ein Colatorium von Flanell gegossen werde.

9. Der auf diese Weise vollkommen klar erhaltene Saft wird sogleich, ohne vorher auszukühlen, auf flache, nur am Boden durch Wasserdämpfe erhitze Pfannen gebracht, und darin bei einer Temperatur zwischen 70 bis 80° R. so weit abgedampft, bis er die gehörige Syrupsconsistenz erlangt hat.
10. Dieser Syrup wird nun sogleich aus der Verdampfpfanne noch heiß in flache Schüsseln gefüllt, und in diesen an einen mäßig erwärmten Orte ruhig hingestellt.
11. Nach ohngefähr 24 Stunden findet sich im Boden dieser Schüsseln ein ziemlich fest angesetztes Sediment, von welchem der Syrup behutsam in größere Gefäße abgegossen wird,
12. in denen der Syrup aufbewahrt, noch die letzten Reste des Sedimentes absetzt, und aus diesen Gefäßen entweder
13. zur langsamen Krystallisation in flache Gefäße in das dazu bestimmte Krystallisirzimmer, oder
14. zur schnellen Krystallisation, zur Körnung, in eine durch Wasserdämpfe erhitze Abdampfpfanne gebracht und hier gehörig abgedampft wird.
15. Sowohl die nach der ersten Art erhaltene krystallinische, als auch die nach der zweiten erhaltene, mehr mehlicht körnige Masse, wird hierauf durch zweckmäßiges Pressen von der anklebenden Melasse befreit, und schon dadurch fast bis zur vollkommen weißen Farbe gereinigt, oder es geschieht dieses durch Thondeckung.

Nach dieser Verfahrungsart werden in der Zucker-Fabrik aus 100 Pfund Runkelrüben 5 bis 6 Pfund roher krystallinischer Zucker, ohne die flüssig blei-

bende Melasse, oder auch $3\frac{1}{2}$ bis 4 Pfund ganz rein und völlig weiß abgepresster Zucker, der ganz ohne Nebengeschmack ist, als Product erhalten.

II. A B S C H N I T T.

Bemerkungen über diese verschiedenen Verfahrungsarten und Bestimmung der vortheilhaftesten.

Werden die bei den angeführten Verfahrungsarten verkommenden Operationen aus chemischem Gesichtspunkte betrachtet, so ist unläugbar, daß dieselben sämmtlich unternommen werden, um den Saft von einer schnell und unzweckmäsig eintretenden Entmischung, oder Gährung, möglichst zu schützen, deshalb diejenigen Bestandtheile vom Saft zu trennen, welche den Zucker zur Entmischung disponiren, und endlich den Hauptzweck, den Zucker in fester Gestalt abgesondert darzustellen, zu erreichen. Und je sicherer und leichter jede dieser besondern Absichten und durch je geringere Mittel der Hauptzweck erreicht wird, um so vorzüglicher ist die Verfahrungsart.

§. I.

Die Erhitzung des Saftes zur Gerinnung des Eiweißes und zur Verhütung der nachtheiligen Wirkungen desselben auf den Zucker, alsobald nach der Auspressung des Saftes anzuwenden, wird von den Herren *Deyeux, Barruel, Isnard, Drappiez* und *Hermbstädt* empfohlen. Wenn zwar nicht geläugnet werden kann, daß dieses Mittel an sich sehr zweckmäsig ist, so muß doch in Erwägung gezogen werden, daß dessen Anwendung bei einem fabrikmä-

fsigen Betriebe dieses Geschäftes, bei einer täglichen Bearbeitung von mehrern tausend Pfunden Saft, nicht allein unzureichend ist, sondern auch ungemein grofse Schwierigkeiten und nachtheilige Resultate herbeiführt. Da diese Umstände von den angeführten Chemikern gar nicht oder doch nicht gehörig gewürdigt werden, so ist es nothwendig, die besondern Fälle zu betrachten, unter welchen sich ein nachtheiliger Einflufs dieses Verfahrens bei einem fabrikmässigen Betriebe zeigt.

Soll der Saft von mehrern tausend Pfund Runkelrüben auf einmal abgepresst werden, um ihn mit einemmale zur Erhitzung bringen zu können, so müssen der Reibemaschinen entweder sehr viele vorhanden seyn, oder es ist, wenn deren Anzahl oder Gröfse dem Umfange des Geschäfts in anderer Rücksicht angemessen ist, unvermeidlich, dafs die zerriebene Masse, wenigstens mehrere Stunden, gesammelt werde, ehe sie gepresst wird. Jenes vergrößert sehr den Aufwand auf Bedürfnisse und bewegende Kraft; letzteres aber hat die unvermeidliche und sehr nachtheilige Folge, dafs, weil die zerriebene Masse, wegen ihrer gröfseren Berührung mit der atmosphärischen Luft, einer Entmischung um so mehr unterworfen ist, nicht allein die Quantität sondern auch die Qualität des vorhandenen Zuckers eine grofse Veränderung erleidet *).

*) Sollte man sich aber nicht derselben Verfahrungsart fabrikmässig bedienen können, welche man bei Wein und Most anwendet, um seine Gährung zu hemmen, indem man ihn auf geschwefelte Fässer füllt? Aus der (Bd. 2. S. 190 d. Journ.) mitgetheilten Abhandlung ist es leicht erklär-

Wird die zerriebene Masse ohne Verzug in kleinen Theilen abgepresst, welches ohne Zweifel das orthelhafteste Verfahren ist, so muß der Saft entweder so lange gesammelt werden, bis eine hinlängliche Quantität zur Füllung eines großen Kessels vorhanden ist, oder es muß derselbe in kleinen Portionen zur Erhitzung gebracht werden. Wird der Saft

lich, warum die schwefelige Säure, womit durch Schwefelverbrennung das Fafs erfüllt ist, die Gährung hemmt; auch habe ich schon dort in einer Note S. 202 an die von *Proust* gemachte Erfahrung erinnert, daß nach Maasgabe, wie die schwefelige Säure die Gährung des Zuckerstoffes hindert, sie den der Gährung entgegengesetzten Proceß, die Krystallisation des Zuckers, befördert. — *Proust* schreibt an *Berthollet* (*Journ. de Phys.* 1810. T. 71. S. 455) „Diejenigen, welche den ersten Gedanken hatten, den Traubensaft zu schwefeln vor der Umwandlung in Syrup, hatten keinen andern Zweck, als seine Gährung aufzuhalten. Sie erfanden diese Verfahungsart nicht; denn sie ist schon gewöhnlich in ihrem Lande; aber aus dieser Schwefelung entsprangen köstliche Vorthelle für Zuckergewinnung aus dem Traubensaft, diesen Hauptgegenstand unserer Versuche heutiges Tages. Der Syrup wird dadurch entfärbt und zugleich wird die Abscheidung des krystallisirbaren Zuckers aus ihm auf eine überraschende Art erleichtert. Schon bei den ersten Sendungen, die ich zu Paris sah, überzeugte ich mich von diesen glücklichen Erfolgen. Die Syrupe waren kaum gefärbt und kamen schon voll von Krystallen an.“ — Bekannt ist es übrigens, daß nunmehr in Frankreich nicht mehr die Gewinnung des Zuckers aus Traubensyrup einen Hauptgegenstand der Versuche ausmacht; sondern vielmehr, mit Nachahmung der Deutschen, Runkelrübenzuckerfabriken, und zwar in großer Anzahl, dort errichtet werden.

d. H.

so lange gesammelt bis ein großer Kessel mit mehr als 1000 Pfunde Saft gefüllt werden kann, so erfordert dieses, daß derselbe wenigstens einen Zeitraum von mehreren Stunden in einer gemäßigten Temperatur des Arbeitsraumes aufbewahrt werde; wobei ebenfalls eine anfangende Entmischung desselben und Verlust an Zucker nicht vermieden werden kann. Soll der Saft in kleinen Theilen, so wie er von der Presse erhalten wird, in angemessenen kleinen Kesseln erhitzt werden, so sind dazu nicht allein sehr viele Kessel sondern auch ein größerer Aufwand für Arbeitsleute, Brennmaterial u. s. w. und eine in gleichem Verhältnisse vergrößerte Aufmerksamkeit erforderlich; Umstände, die den Gewinn bei diesem Geschäft sehr vermindern.

Am allernachtheiligsten aber ist die Verfahrungsart, den Saft nach und nach in einen größern Kessel so einzutragen, daß immer kalter und roher Saft zu dem bereits erhitzten und zum Theil geklärten komme. Bei diesem Verfahren ist unvermeidlich, daß das in dem erhitzten Saft schon geronnene Eiweiß durch Wiedermischung des kalten Saftes auf Neue, durch die damit verbundene Bewegung der Masse, dergestalt in so kleine Flocken zertheilt wird, daß es jeder Schaumkelle entgeht und der Saft auch bei der größten Sorgfalt nicht vollkommen klar wird; und insbesondere, daß einige Theile des Saftes, die zuerst eingetragenen, einer zu langen und wiederholten Erhitzung ausgesetzt werden, wodurch der in ihnen erhaltene Zucker seine Krystallisationsfähigkeit verliert und wahrscheinlich nur derjenige, welchen die zuletzt hinzugekommenen Safttheilchen enthalten, im krystallischen Zustande gewonnen werden kann.

Ist mit einer von diesen Verfahrungsarten noch der Zusatz eines Säure bindenden Mittels, Kreide oder Kalkes, verbunden, so zeigen sich die Nachtheile derselben in so höherem Grade, je langsamer und anhaltender die Erhitzung ist. Durch diesen Zusatz wird der Zucker um so mehr zur Entmischung disponirt, und die Quantität des krystallischen Zuckers so vermindert, daß oft nicht einmal das Viertel desjenigen erhalten wird, welcher nach *Juchs* Analyse in der Runkelrübe enthalten seyn soll. Diese Bemerkung wird durch das Resultat der Herren *Barruel* und *Isnard* und auch durch das des Hrn. *Hermstädt* bestätigt; erstere erhielten bei der Anwendung dieser oder ähnlicher Verfahrungsarten nicht einmal $1\frac{1}{2}$ Prozent, letzterer noch nicht 3 Prozent krystallischen Zucker als Ausbeute, da doch Hr. *Juch* 7 bis 8 Prozent als Gehalt der rohen Runkelrübe angiebt.

Alle welche sich mit der Darstellung des Zuckers aus dem Saft der Runkelrüben beschäftigt haben, erkennen die Nothwendigkeit der schnellen Wegschaffung des Eiweißes, als desjenigen Stoffes, der den Zucker am meisten zur Entmischung disponirt; aber über die zweckmäßigsten Mittel hiezu herrscht eine große Verschiedenheit der Meinungen. Vielfache Erfahrungen haben uns gelehrt, daß diejenigen, welche die Absonderung des Eiweißes durch bloßes Erhitzen (nebst Zusätzen auch von Alkalien) bewirken wollen, ihre Absicht nie ganz, oder in dem Grade erreichen werden, in welcher es durch damit verbundene Anwendung der Schwefelsäure sehr leicht möglich ist.

Das Erhitzen des rohen Saftes allein ist nie hinreichend, dessen Eiweiß dergestalt zum Gerinnen zu

bringen, daß es gänzlich abgesondert werden könnte. Bei einer schnellen Erhitzung des Saftes bis zum Siedpunkte, bildet sich zwar ein großer Theil desselben in käsige Flocken, welche abgenommen werden können, aber durch die mit einer solchen Erhitzung unvermeidlich verbundene Bewegung in der Flüssigkeit, wird ein beträchtlicher Theil dieser Flocken alsobald wieder so fein zertheilt, daß es unmöglich ist, sie mit einem Schaumlöffel zu fassen *).

Ja selbst eine gegenseitige chemische Wirksamkeit des Eiweißes und der übrigen Bestandtheile des Saftes, wird bei lange anhaltender Erhitzung stattfinden und davon scheint auch die Erscheinung wenigstens zum Theil abzuhängen: daß durch einen Zusatz von Alkalien zum Saft, allemal eine auffallend starke Ammoniakentbindung bewirkt wird. Da wir diese Ammoniakentbindung oft gar nicht, alle-

*) Herr Zuckerbäcker Schmidt hier in Nürnberg, welcher mit vieler Geschicklichkeit nach Hermbstädts Anleitung arbeitet und schon viel Zucker aus Runkelrüben gewann (auch, nun nach der Angabe in d. J. Bd. 4. S. 108., schon seit mehreren Wochen Zucker aus Stärkmehl bereitet) führte mir als Handgriff, um auch bei diesem Verfahren die Absonderung des Eiweißes vollkommen zu bewirken, an: so bald der Saft aufkoche und das Eiweiß oben sich in Masse sammelt, ist es nöthig, durch Entfernung des Feuers, oder Einschiebung eines starken Schutzbleches zwischen dasselbe und den Kessel das Aufwallen der Flüssigkeit zu hemmen; dann erst kann das geronnene Eiweiß mit Leichtigkeit und massenweise von der reinen Fläche des Saftes abgenommen werden. Der Herr Verf. macht §. 6. bei der Behandlung des Saftes mit besonders zugesetzten eiweißhaltigen Materien selbst auf diesen Punkt aufmerksam.

mal aber nur in sehr geringem Grade bemerkten; wenn der Saft einen kürzern Zeitraum mit seinem Eiweiß erhitzt worden war, als es der Fall ist, wenn die Erhitzung länger dauert: so dürfte wohl angenommen werden können, daß das Ammoniak durch Entmischung des vorhandenen Eiweißes und zwar in Verhältniß der länger dauernden Erhitzung gebildet *) und durch den Zusatz von Alkalien dasjenige nicht allein abgeschieden werde, welches bereits einen Mischungstheil des rohen Saftes ausmachte.

§. 2.

Eine unzweckmäßige Entmischung des rohen Saftes der Runkelrüben durch einen angemessenen Zusatz von Schwefelsäure zu verhüten, oder seine leicht eintretende Gährung aufzuhalten, hat zuerst Hr. *Akademie-Director Achard*, bei dem fabrikmäßigen Betriebe dieses Geschäfts in Anwendung gebracht. Es kann nicht die Absicht seyn hier zu entwickeln, auf welche Art die Schwefelsäure diese Wirkung hervorbringt, oder weshalb sie andern Säuren, insbesondere der ein weit schnelleres und stärkeres Gerinnen des Eiweißes bewirkenden Salpetersäure, vorgezogen zu werden verdient, sondern nur zu bemerken, daß uns vielfache Erfahrungen lehrten: der Saft der Runkelrüben werde durch einen angemessenen Zusatz von Schwefelsäure, bei einer mäßigen Temperatur, 12 bis 20 Stunden, bei einer gewöhnlichen Wintertemperatur aber, 50 bis 40 Stun-

*) Um so mehr da auch Kalilauge kochend den Eiweißstoff, unter Ammoniumentwicklung, auflöst.

den vor einer unzuweckmäßigen Entmischung wirklich geschützt, dadurch aber auch zugleich eine Gewinnung des vorhandenen Eiweißes in dem Grade veranlaßt, daß seine Abscheidung sehr leicht und hinreichend bewerkstelliget werden kann, ohne daß der Zuckergehalt in dem Grade vermindert wird, als wir, ohne Anwendung dieses Mittels, stets wahrnahmen.

Die Vortheile, welche bei einem fabrikmäßigen Betriebe dieses Geschäftes aus der Anwendung dieser Säure, als eines Schutzmittels gegen den Eintritt einer unzuweckmäßigen Entmischung entstehen, sind uns durch so viele Erfahrungen bestätigt, daß wir keinen Anstand nehmen, den Zusatz derselben zum rohen Saft, als das einzige bis jetzt bekannte Mittel, welches leicht und unfehlbar zur Erreichung des Zweckes dient, zu betrachten. Wir hatten oft Gelegenheit zu beobachten, daß, wenn ein Theil des rohen Saftes nach 6 bis 8 Stunden unverkennbare Zeichen der eingetretenen Gährung hatte, ein anderer an demselben Orte befindlicher, aber mit Schwefelsäure vermischter, Saft gleicher Rüben, nach einem mehrmal so großen Zeitraume noch gar keine Kennzeichen einer gleichen Entmischung besaß. Die aus diesem Umstande allein entspringenden Vortheile werden weder durch den damit verbundenen, jedoch keinesweges so sehr beträchtlichen Aufwand, noch durch andere Nachtheile, welche die französischen Chemiker und Hr. Hermbstadt dadurch wollen entstehen sehen, aufgewogen; sie werden aber dadurch ungemein erhöht, daß das Eiweiß durch diese Säure wirklich in einen Zustand versetzt wird, in welchem seine Abscheidung, auf eine nicht völlig erklärbare

Art erleichtert ist. Wir hatten nach Anwendung der Schwefelsäure wenigstens niemals nöthig, die Zuflucht zu denjenigen Mitteln zu nehmen, welche die genannten Chemiker zur weitem Abscheidung des nach der bloßen Erhitzung in dem Saft noch vorhandenen Eiweißes und Extractivstoffes anwenden mußten, die nicht allein ungleich weniger sicher, sondern auch, wenn eine Berechnung des dadurch nothwendig entstehenden Aufwands gemacht wird, mit größeren Kosten und mancherlei Nachtheilen verbunden sind.

§. 3.

Die Mittel, deren fernere Anwendung die angeführten Chemiker zur völligen Wegschaffung des Eiweißes nothwendig finden, sind von dreierlei Art: die Herren *Deyeux*, *Barruel* und *Hermbstädt* schreiben vor, den Saft nach seiner ersten Erhitzung und theilweisen Abdampfung zu *sedimentiren*, oder, wie auch die Herren *Isnard* und *Drappiez* wollen, den zum Theil eingedickten Saft mit eiweißhaltenden Materien zu mischen und durch eine neue Gerinnung desselben den Saft zu klären, ja auch sogar den zum Theil oder gänzlich eingedickten Saft zu filtriren.

Das *Sedimentiren* des schon zum Theil eingedickten Saftes ist zwar keine unmögliche, aber bei einer Fabrikanstalt, wo täglich mehrere tausend Pfund solcher halb eingedickten Flüssigkeit entstehen, wegen der vielen Handarbeiten und erforderlichen Gefäße, eine gewiß sehr beschwerliche und kostspielige Verfahrensart. Aber es ist auch wirklich selbst in dem Falle unzulänglich, wenn alles Eiweiß

bei der sehr lange gedauerten Erhitzung coagulirt geblieben und nicht wieder zertheilt worden wäre; weil sich das Eiweiß nur aus dem obern Theile der Flüssigkeit herabsenkt, in dem untern hingegen, wie selbst *Hermbstädt* eingesteht, einen Schlamm bildet, der oft mehr als den dritten Theil des Ganzen beträgt. Wenn nun aber auch auf diese Art wirklich zwei Drittheile des Saftes, oder Halbsyrups, erhalten worden, so fordert der übrige Drittheil doch noch eine besondere Behandlung. Ein Durchseihen desselben ist bei einer großen Fabrikanstalt nicht allein wegen der dazu erforderlichen Gefäße, des Raumes und der Arbeit umständlich und kostspielig, sondern auch deshalb unmöglich, weil er keine dünne mit dichten Flocken gemischte Flüssigkeit, sondern eine gallertartige Masse ist,* die sich durch kein Seihezeug von den verunreinigenden Theilen trennt. Diese Masse mit Wasser zu verdünnen, und von dem sich nun leichter absondernden Bodensatz das Klare abzuziehen, wie *Hermbstädt* vorschreibt, verursacht nicht allein große Mühe, sondern setzt auch die süße Flüssigkeit der Gefahr einer Gährung aufs Neue aus, und verursacht überdies einen sehr vergrößerten Aufwand für Brennmaterial zur Wiederabdampfung des zugesetzten Wassers.

Es zeigt sich beim Sedimentiren des verdickten Saftes einerlei Erfolg, ob nur 24 Stunden oder 6 bis 7 Tage, wie die Herren *Barruel* und *Isnard* vorschreiben, abgewartet worden. Der in dem Saft durch den Zusatz des Kalkes gebildete apfelsaure Kalk geht als ein beträchtlich schwerer Körper bald zu Boden, und was sich in den ersten 24 Stunden von dem vorhandenen Eiweiß und andern coagu-

lirten Stoffen nicht niedergesenkt hat, so lange der Halbsyrup noch eine mäßige Wärme besitzt, das senkt sich später in der kältern und dichter gewordenen schleimigen Masse auch in 7 Tagen nicht nieder.

Ein besonders wichtiger Umstand ist bei einem fabrikmäßigen Betriebe dieses Geschäfts noch der, daß zu diesem Sedimentiren ein Raum von bedeutendem Umfange erfordert wird, in welchem der Halbsyrup durch eine sehr niedrige Temperatur von Gährung geschützt ist; weil derselbe in so hohem Grade zur Entmischung geneigt ist, daß sich schon oft nach 6 bis 8 Stunden deutliche Spuren der Gährung zeigen, wenn diese Operation in dem gewöhnlichen Arbeitszimmer vorgenommen wird. Der Umfang eines solchen Raumes muß um so bedeutender seyn, wenn das Produkt von 6 bis 7 Tagen angesammelt wird, und das Hin- und Wiederschaffen desselben ist ebenfalls mit nicht geringem Aufwand und Zeitverlust verbunden.

Den schon zum Theil eingedickten Saft mittelst Zusatz eiweißhaltiger Materien, *Ochsenblut*, oder *Milch* zu klären, um dadurch alles noch darin vorhandene Eiweiß u. a. Theile daraus wegzuschaffen, wie die französischen Chemiker und *Hermbstädt* vorschreiben, ist zwar als das einzige wirksame Mittel, aber keinesweges als das leichteste und zweckmäßigste zu betrachten; wenn es durch ein anderes Verfahren vermieden, oder in einem andern Zeitpunkte mit mehr Erfolg angewandt werden kann.

Daß durch eine zweckmäßige Behandlung des Saftes mit eiweißhaltenden Materien nicht allein

eine Abscheidung desjenigen Eiweißes, welches in dem Saft selbst enthalten ist, sondern auch selbst eine Wegschaffung des extraktartigen Farbestoffes u. a. Theile bewirkt werden könne, ist keinem Zweifel unterworfen. Aber der Umstand scheint nicht gehörig berücksichtigt zu werden, daß das zugesetzte Eiweiß diese Wirkungen dann nur in möglichster Vollkommenheit äußert, wenn es mit den im Saft befindlichen Stoffen noch im unveränderten Zustande so vollkommen als möglich gemischt, die ganze Masse des Eiweißes mit einemmale zum Gerinnen gebracht, und wenn dabei alles vermieden wird, was eine Wiederauflösung, oder Veränderung desselben, veranlassen kann.

Der Zeitpunkt des Zusatzes eiweißhaltiger Materien zum Saft ist deshalb keinesweges so gleichgültig, als die genannten Chemiker anzunehmen scheinen. Sind die Bestandtheile des Saftes schon durch vorhergegangene Erhitzung, auch wohl durch Zusatz von Kalk, verändert: so ist deren Absonderung allemal um so schwieriger, je größer diese erlittenen Veränderungen sind und auf keine Weise durch eine nachfolgende Klärung des schon verdichteten Saftes vollkommen zu bewirken.

Daß der Saft durch langes Erhitzen mit eiweißhaltenden Materien eine sehr bedeutende Veränderung erleidet, wurde schon bemerkt, und ohne Zweifel beweisen es auch die häufige Entwicklung des Ammoniaks und die Bildung eines empyreumatischen Oeles, welches sich bei der Destillation eines auf diese Art behandelten und gegohrenen Saftes darstellt, wovon sich gar keine Spuren zeigen, wenn

der Saft vorher von allem Eiweiß befreiet worden ist.

Vielfältige Erfahrungen haben uns gelehrt, daß derjenige Zeitpunkt zum Zusatz eiweißhaltiger Materien der günstigste sey, in welchem auch die extractartigen u. a. Bestandtheile des Saftes noch diejenige Beschaffenheit haben, daß sie mit dem vorhandenen und zugesetzten Eiweiß Verbindung eingehen und sich dadurch möglichst von dem Saft absondern können, und daß derjenige Zeitpunkt allein der angemessenste ist, wenn der Saft durch eine vorhergegangene Säuerung mit Schwefelsäure und Wiederentsäuerung durch Kalk dazu vorbereitet worden. Wird in diesem Zeitpunkte der Saft sogleich einer Temperatur, welche hinreicht, das Eiweiß zum Gerinnen zu bringen, unterworfen, so nimmt alles Eiweiß eine so feste und zähe Beschaffenheit an, daß es sich gänzlich von der Flüchtigkeit trennt, auf deren Oberfläche erhebt und in einem fast trockenen Zustande durch den Schaumlöffel sehr leicht gänzlich abgenommen werden kann. Daß sich hierbei aber nicht allein das Eiweiß, sondern auch Extractivstoff absondert, zeigt ohne Zweifel der Umstand, daß, wenn der Saft von rothschaligen Rüben herrührt, sich in der kasigten Eiweißmasse allemal ganze Schichten deutlich und stark roth gefärbt zeigen und die Flüssigkeit ebenfalls ganz entfärbt weinklar wird.

In Ansehung der zum Klären zu gebrauchenden eiweißhaltigen Materien ist noch zu bemerken, daß die Herren *Barruel*, *Isnard*, *Drappiez* und *Hernbatdt*, *Ochsenblut* oder *Milch*, entweder ganz ohne Bestimmung der Quantität, oder doch so

verschreiben, als ob es ganz gleichgültig sey, ob das eine oder das andere gewählt werde. Da indess im Blute die Quantität des Eiweisses gröfser, als in der Milch zu seyn scheint, und im Blute auch noch andere Bestandtheile als in der Milch enthalten sind, so scheint uns dieser Umstand nicht ganz gleichgültig und deshalb die Befolgung der Achardschen Angabe am zweckmäfsigsten zu seyn, ohne jedoch durch eigene Erfahrungen dermalen eine gegenseitige Behauptung widerlegen zu können.

Den schon zum Theil eingedickten Saft, durch Filtriren oder Coliren von dem noch darin befindlichen Eiweifs u. a. Unreinigkeiten zu befreien, wie die Herren *Barruel*, *Isnard* und *Hermstädt* vorschreiben, ist zwar bei kleinen Quantitäten nicht unmöglich, aber bei einem fabrikmässigen Betriebe eine äufserst schwierige, man kann fast sagen, unmögliche, sehr gefährliche und nachtheilige Operation. Der halbverdichtete Saft durchdringt ein gehörig dichtes Seihezeug so langsam, dafs mehrere Tage erfordert werden, um das Produkt von einem Tage zu reinigen. In einem kalten Raume geht diese Arbeit gar nicht von Statten, sondern mufs nothwendig in einem mässig warmen Zimmer vorgenommen werden; wo die Gährung des Saftes und ein grofser Verlust des Zuckers, unvermeidliche Folgen sind. Aufserdem wird auch dazu ein grofser Raum, viele Handarbeiten und Gefäfsse erfordert, die bei kleinen Operationen nicht in Betrachtung kommen, beim fabrikmässigen Betriebe aber von grofser Wichtigkeit sind. Wir machten mehreremal die Erfahrung, dafs gehörig dichte Seihezeuge sehr bald so weit verstopft werden, dafs sie gar nichts von dem

saft, weniger dichte Seihezeuge hingegen, alle Unreinigkeiten mit hindurchlassen, und daß deshalb ein schon zum Theil verdichteter Saft durch diese Arbeit auf keine Weise vollkommen gereinigt werden konnte.

Nachdem wir gezeigt haben, daß die von den genannten Chemikern vorgeschriebenen Mittel zur Verhütung einer unzweckmäßigen Entmischung des Runkelnsaftes nicht allein unzulänglich, sondern auch mit großen Schwierigkeiten und unvermeidlichen Nachtheilen verbunden sind, so halten wir uns für verbunden, unsere eigenen Erfahrungen über die Zweckmäßigkeit derjenigen Verfahrungsarten und Mittel anzuführen, durch welche diese Absichten leicht und sicher, und mit den geringsten Nachtheilen erreicht werden können.

§. 4.

Die Anwendung der Schwefelsäure zur Verhütung einer schnell und dergestalt eintretenden Veränderung des Saftes, daß sein Zuckergehalt vermindert und dessen Abscheidung erschwert wird, so wie zur Bewirkung einer leichten und vollkommenen Abscheidung des Eiweißes, wird von den gedachten Chemikern nicht allein für unnütz, sondern sogar für nachtheilig erklärt. Allein die Gründe, welche diese Chemiker zur Unterstützung ihrer Behauptungen anführen, können nur diejenigen überzeugen, welchen eigene und vorurtheilsfreie Erfahrungen mangeln; da sie durch keine solchen Resultate bekräftiget werden, welche vortheilhafter erscheinen, als diejenigen, die nach der Achard'schen Verfahrungsart erhalten werden können. Die

qualitative und quantitative Beschaffenheit der Producte, welche bei Befolgung jeder dieser Verfahrungsarten erhalten werden, können allein über ihre größere oder geringere Zweckmäßigkeit entscheiden, und deshalb kann eine Vergleichung derselben nicht überflüssig seyn.

Der Syrup, welchen wir bei Befolgung der Verfahrungsarten der genannten Chemiker erhielten, war stets von einer geringeren Qualität, als derjenige, welchen wir, nach Anwendung der Schwefelsäure, aus dem Saft gleicher Rüben erhielten. Aller möglichen Aufmerksamkeit ungeachtet, die wir aufs gewissenhafteste anwandten, war der Syrup nicht allein stärker gefärbt, sondern hatte auch einen unangenehmen brandigen Geschmack und lieferte auch eine geringere Quantität krystallischen Zuckers, der ebenfalls stärker gefärbt war und weit schwerer und unvollkommener von der Melasse befreiet werden konnte. Als Ursachen dieser geringeren Beschaffenheit des Syrups kennen wir keine andere, als daß der Saft nicht gehörig vom Eiweiß und andern Stoffen befreiet worden war, daß diese Stoffe durch die längere und mehrmalige Erhitzung eine nachtheilige Veränderung erlitten, und daß dadurch auch eine häufigere Bildung eines der Krystallisation nicht fähigen Zuckers veranlaßt worden war; wozu auch wahrscheinlich der unbestimmte Zusatz des Kalkes mit beigetragen haben mag.

Daß die Quantität des nach den Verfahrungsarten der genannten Chemiker erhaltenen krystallischen Zuckers geringer ist, als diejenige, welche *Achard* und auch wir aus gleichen Quantitäten Rü-

erhalten, beweisen die eigenen Angaben dieser Chemiker.

Wie viel *Deyeux* und *Drappiez* an krystalltem Zucker erhielten, ist in den Nachrichten von ihren Verfahren nicht bemerkt. Der Auszug der chemischen Künste bemerkt nur, daß *Drappiez* aus 100 Theilen getrockneten Runkelrüben $\frac{1}{4}$ Theile Zucker nach der Marggraffschen Methode erhalten habe; welche Angabe aber eine sehr geringe Ausbeute anzeigt, wenn erwogen wird, daß 100 Theilen getrockneten Runkelrüben nicht weniger als 600 Theile frische erforderlich sind.

Barruel und *Isnard* aber erhielten aus 5000 Logr. Runkelrüben 74 Kilogr. Moskowade; welches noch nicht ganz $1\frac{1}{2}$ Procent, oder auf 100 Pf. die Rüben 1 Pf. $15\frac{1}{2}$ Loth, krystallischen Zucker trägt. Und im *Moniteur univers.* Janv. 8. 1812. wird in einem Bericht des Ministers angeführt, daß im Jahr 1811. auf 6785 Hectaren Land 98,813045 Millgr. Runkelrüben gebaut worden seyen, die 1500000 Millgr. Zucker abwerfen würden. Auch diese Angabe zeigt, daß nur $1\frac{1}{2}$ Procent Zucker aus den Runkelrüben erhalten worden.

Hermstadt giebt als Ausbeute eines Berliner Zuckers, $3\frac{1}{2}$ Pfund als Maximum, 2 Pfund als Minimum und im Mittel $2\frac{1}{4}$ Pf. krystallischen Zucker, welches auf 100 Pf. im Maximum 2 Pf. $29\frac{1}{4}$ Loth, Minimum 1 Pf. $21\frac{1}{4}$ Loth und im Mittel 2 Pf. $1\frac{1}{2}$ Loth oder $2\frac{1}{2}$ Procent beträgt.

Bei Befolgung der von Achard herrührenden Fabrikationsart, wurden aus 100 Pfund Runkelrüben erhalten:

a) Nach der Angabe *Neubeck's*, welcher dessen Verfahrungsart im April 1805. als königl. preussischer Kommissar untersuchte

a) auf dem Wege der regelmässigen Krystallisation:

4 Pf. 18 Loth ungedeckter Rohzucker, der dem braunen Rohzucker von Jamaika in dem Verhältniss von 654 zu 591, und dem braunen brasilischen Rohzucker, in dem von 654 zu 631, übertraf.

b) auf dem Wege der Körnung:

5 Pf. 18 Loth ungedeckter Rohzucker, der sich zu dem braunen Jamaika wie 564 zu 591, und zu dem braunen brasilischen wie 564 zu 631 verhielt.

a) Nach den Probearbeiten, welche im November 1810. in der Ziaker Fabrik von einer eigens dazu ernannten Commission beobachtet wurden:

a) auf der regelmässigen Krystallisation:

6 Pf. 9 Loth ungedeckter Rohzucker

b) auf dem Wege der Kornung:

5 Pf. 7 $\frac{1}{2}$ Loth ungedeckter Rohzucker.

Ob nun zwar bei diesen Angaben nicht bestimmt werden kann, in welchem Verhältnisse der Güte die Produkte dieser verschiedenen Verfahrungsarten zu einander stehen, so ist doch daraus eine sehr grosse Verschiedenheit zu ersehen und mit Wahrscheinlichkeit zu glauben, dass die Ausbeute an krystallischen Zucker weit grösser nach der Achard'schen Verfahrungsart sey, als nach denjenigen, wobei die Schwefelsaure nicht angewandt wird, welche von den genannten Chemikern befolgt wurden.

Drappiez macht zwar ebenfalls von der Schwefelsäure Gebrauch, aber auf eine Art, die von der *Achard'schen* sehr verschieden ist. Er verbindet den bereits bis zur Hälfte eingedampften Saft mit dem vierten Theile so viel schwefliger Säure im Gaszustande, als die ganze Masse würde aufnehmen können, und bewirkt dadurch einen sehr starken Niederschlag und Entfärbung des Saftes. Ohne die Wirksamkeit dieser Verfahrensart laugnen zu wollen, ist doch nicht zu verkennen, daß sie mit sehr vielen Weitläufigkeiten verbunden seyn muß, daß dazu kostspielige und schwierige Apparate und sehr große Aufmerksamkeit erfordert werden; und wir gestehen, daß wir nicht einsehen, was das schwefeligsäure Gas zur Gerinnung und Abscheidung des Eiweißes beitragen könne, wenn der Saft bereits bis zur Hälfte eingedickt, das Eiweiß bereits geronnen, und durch Filtriren abgesondert ist, da wir die Schwefelsäure dem ganz rohen Saft lediglich in der Absicht zusetzen, um das Eiweiß zur schnelleren Gerinnung zu disponiren und bemüht sind, sie wieder zu entfernen, sobald sie diese Wirkung hervorgebracht hat.

§. 5.

Die Anwendung des Kalks ist ein zweites von allen Chemikern als nothwendig anerkanntes Hülfsmittel zur Darstellung des krystallischen Zuckers, aus dem Saft der Runkelrübe. Die Ursachen seines Zusatzes werden zwar sehr verschieden angegeben, scheinen sich aber darauf zu reduciren: *dadurch die in dem Saft enthaltenen freien und gebundenen Säuren, sowohl die eigenthümlichen als auch die*

demselben zugesetzte Schwefelsäure, zu binden, und durch Bildung solcher Salze, welche vermöge ihrer größern Kohasions- oder Krystallisationskraft sich leicht absondern, unwirksam zu machen.

Hermstädt versichert, daß die Reinigung des Saftes durch gebrannten Kalk auch dazu bestimmt sey, die dem Saft nach Abscheidung alles Eiweißes noch beiwohnenden schleimigen Bestandtheile abzusondern. Diese Ursache scheint aber nur bedingt angenommen werden zu können und nur dann Grund zu haben, wenn durch eine vorhergegangene Behandlung des Saftes in demselben noch mehr Schleim gebildet worden ist, als in dem rohen Saft vorhanden war. Wir fanden die Menge des mit dem Kalk abgesonderten Schleimes allemal äußerst gering, wenn der Saft vorher mit Schwefelsäure behandelt worden war; dagegen aber die des Sediments sehr groß, wenn die Reinigung des Saftes bloß durch gelindes Sieden, nach der Verfahrensart *Hermstädt's*, vorgenommen worden war. Wir sind deshalb geneigt, zu glauben, daß diese größere Menge des Sediments von dem im Saft noch vorhandenen Eiweiß, oder von gebildetem, und nicht allein von demjenigen Schleim herrühre, welcher in dem rohen Saft enthalten ist.

Die Entbindung von Ammoniak, welche, wie *Hermstädt* bemerkt, nach dem Zusatze des Kalks so lange währt, als der Kalk nicht in hinlänglicher Menge hinzugekommen ist, scheint, wie schon vorhin bemerkt, nicht allein, von einer Zersetzung der in dem Saft enthaltenen ammoniakalischen Salze, sondern vielmehr von einer Wirkung des Kalks auf das vorhandene Eiweiß, unter Mit-

Wirkung der Wärme, herzurühren; weil diese Wirkung des Kalks auf alle animalische Stoffe und die Ähnlichkeit des vegetabilischen und thierischen Eiweisses bekannt sind. Dafs sich in dem, nach der Verfahrungsart *Hermstädts* gereinigten, Saft noch viel Eiweifs befindet, ist nach der eigenen Angabe desselben ausser Zweifel und deshalb auch nicht unwahrscheinlich, dafs der gebrannte Kalk auch auf das noch im Saft befindliche, unter einer längern Erhitzung, eine solche Wirkung äussere, dafs sich aus einigen Bestandtheilen desselben, die ausser Oxygen und Kohlenstoff, bekanntlich Wasserstoff und Stickstoff sind, Ammoniak bilden könne; während der Kalk sich mit Oxygen und Kohlenstoff verbindet, oder mit Kohlenstoffsäure sättiget. Dieses wird auch dadurch wahrscheinlich, dafs der schleimige Bodensatz einen sehr starken Ammoniakgeruch verspüren lafst und durch Essigsäure viel Kohlenstoffsäure daraus entbunden wird.

In Ansehung der Menge des zuzusetzenden Kalks, ist es freilich unmöglich, ein für alle Fälle bestimmtes Verhältnifs desselben anzugeben; da dieses sowohl von der Beschaffenheit des Saftes, als auch der des Kalkes abhängt. Indefs lehrt die Erfahrung, dafs ein zu grosser Zusatz desselben mehr, als ein zu geringer nachtheilig ist. Ein übertriebener Kalkzusatz hat allemal eine dunklere Färbung und einen unangenehm bittern Kalkgeschmack des Syrups, eine geringere Menge krystallischen Zuckers und mehr Schleimzucker zur Folge. Diese Erscheinungen sind nicht unerklärbar, da *Cruikshanks* Erfahrungen zeigen, dafs der Kalk, der nicht durch grössere Affinität an andere Stoffe gebunden ist, sich offenbar mit

-dem Zucker verbindet, und damit ein schleimiges, nicht krystallisirbares Product, von bitterem adstringirenden, jedoch noch süßem Geschmack bildet *). Ein geringerer Zusatz von Kalk, als zur völligen Ausübung der angegebenen Wirkungen erforderlich ist, hat zwar ebenfalls Nachtheile, aber nicht in so hohem Grade, als ein zu großer. Um hievon jedoch überzeugt zu werden, ist es nothwendig, die Wirkungen des Kalkes bei dieser Operation, etwas näher zu betrachten.

Die wichtigste Wirkung des Kalkes ist ohnstrittig, die in dem Saft enthaltenen Säuren zu binden; weil dieselben nicht allein die Abscheidung des krystallisirbaren Zuckers verhindern, sondern auch die Bildung des Schleimzuckers und endlich die gänzliche Säuerung des Saftes veranlassen, wenn die übrigen Umstände, besonders die Temperatur, dazu günstig sind. Es ist zwar sicher, daß der Zusatz einer angemessenen Quantität von Schwefelsäure den Saft eine Zeit lang vor einer unzweckmäßigen Veränderung schützt; aber dieser Schutz ist doch ebenfalls, so wie die Wirkung jedes andern Mittels, bedingt, und auf dessen Sicherheit nur so lange zu rechnen, als erforderlich ist, um den Saft nicht in zu kleinen Parthien verarbeiten zu müssen; bei einer gewöhnlichen Wintertemperatur etwa 30 bis 40 Stunden, bei

*) Werden gleiche Theile gebrannten Kalks und Zuckers verbunden, so ist alle Süßigkeit dahin und die Verbindung hat einen sehr widerlich bitteren Geschmack. So bald aber der in der Flüssigkeit befindliche Kalk nur etwas Kohlensäure aus der Luft anzieht, stellet sich Süßigkeit wieder ein.

einer etwas höheren aber nur 20 bis 24 Stunden. Bleibt der Saft länger mit dieser Säure verbunden, so äußert sich eine nachtheilige Veränderung desselben ebenfalls. Es muß daher die wichtigste Sorge seyn, die zugesetzte Schwefelsäure sobald sie die beabsichtigte Wirkung, die Disponirung des Eiweißes zum Gerinnen, ausgeübt hat, durch Zusetzung von Kalk unwirksam zu machen und dazu so viel Kalk anzuwenden, als zu deren Sättigung erforderlich ist. Daß in dem Falle, wenn der Saft mit Schwefelsäure vermischt ist, der Kalk seine erste Wirkung auf diese Säure äußere, ist bei der großen Affinität dieser Säure zum Kalk nicht zu bezweifeln. Die Wirkung des Kalks auf die übrigen vorhandenen Säuren, ist demnach nur als secundär und nur als wahrscheinlich zu denken, wenn eine größere Menge zugesetzt wird, als von der Schwefelsäure gebunden werden kann.

Daß der Saft der Runkelrüben eigenthümliche Säuren besonders Apfelsäure, im freien und ungebundenen Zustand, enthalte, ist nicht zu läugnen; daß er sie im primitiven Zustande aber in so großer Quantität enthalte, als die meisten Chemiker voraus zu setzen scheinen, ist noch nicht erwiesen. Wir haben im frischen Saft nie eine so große Menge freie Säure wahrgenommen, daß deren Abscheidung so viel Kalk erfordern könnte, als die angeführten Chemiker zuzusetzen vorschreiben. Wir sind deshalb der Meinung, daß diejenigen Säuren, welche so oft das Hinderniß der ganzen Operation, aber nach Verschiedenheit des Verfahrens in sehr ungleichem Verhältnisse werden, größtentheils Produkte derjenigen Veränderungen des Saftes sind, welche

durch die Behandlungsarten veranlaßt werden. Langwierige Erhitzung des Saftes in seiner natürlichen Mischung, veranlaßt deutliche Veränderungen des Eiweißes, Schleimes und Zuckers, warum sollte es denn nicht auch Ursache der Saurebildung seyn können? *) — Sollte nicht der Kalk selbst zur Bildung eigenthümlicher Sauren, deren Natur noch nicht erkannt ist, beitragen können, besonders wenn er im gebrannten Zustande angewendet wird? — Mehrere Erfahrungen zeigten uns, daß es keineswegs gleichgültig ist, ob der Kalk im atzenden oder im kohlenstoffsauren Zustande **) angewandt wird.

Die Zersetzung der in dem Saft enthaltenen Salze, kann allerdings auch ein Umstand seyn, wel-

*) Auch *Klaproth* in dem mit *Wolf* herausgegebenen chemischen Wörterbuche Bd. 5. S. 800 sagt: Da die Säure, welche ursprünglich in dem Saft des Zuckerrohrs enthalten ist, nur sehr wenig beträgt, so kann der oft wiederholte Zusatz vom Kalk und alkalischen Substanzen beim Versäuen des Zuckersaftes und Läutern des Zuckers unmöglich nur den Zweck haben, die Säure zu sättigen. Es ist vielleicht nicht unwahrscheinlich, daß während der ganzen Zeit da jene Operationen dauern, durch die Einwirkung des Feuers eine Säure erzeugt werde, welche wieder hinweggeschafft werden muß, wenn die Arbeit gelingen soll.
d. H.

**) Wenigstens kann in diesem Falle nie jene vorhin erwähnte chemische Verbindung des Zuckers mit Kalk entstehen. Ich habe mich durch eigene Versuche überzeugt, daß jene, wegen ihrer Eigenschaft durch Hitze gallertartig und durch Erkältung wieder flüssig zu werden, so merkwürdige Verbindung auch durch gebrannten Kalk, der aber aus der Luft nur etwas Kohlensäure angezogen hat, nicht erhalten werden kann.
d. H.

der Aufmerksamkeit fordert und die Menge des Kalkzusatzes bestimmen muß; aber wir sind nicht überzeugt, daß deren Quantität so groß sey, um so viel Kalk zu erfordern, als einige der genannten Chemiker vorschreiben. Die bekannten Analysen der Saukelrübe lassen auf keine so große Quantität solcher Salze schließen, als die von ihnen angewandte Kalkmenge voraussetzt. Auch scheint es uns noch nicht erwiesen, ob diese Salze schädlich sind, und ob deren Säuren mit dem Kalke solche Salze bilden, welche sich leichter als jene absondern lassen.

§. 6.

Schnelle Erhitzung des widerentsäuerten Saftes mit Eiweiß haltenden Materien, ist nach unsern Erfahrungen das dritte und wirksamste Mittel zur vollkommenen Abscheidung des in dem Saft selbst enthaltenen Eiweißes und anderer Stoffe, welche der Krystallisirung des Zuckers hinderlich sind. *Achard* hat auch die Wichtigkeit dieser Operation zuerst erkannt und empfohlen, jedoch noch zu wenig auf die Wichtigkeit der Zustandebringung einer schnellen Gerinnung des Eiweißes in eine möglichst feste Masse aufmerksam gemacht. Wird dieses vollkommen bewirkt, so verbleiben gar keine Eiweißflocken in dem Saft, und die unter der dichten Schaumdecke liegende Flüssigkeit wird so klar und rein gefunden, daß es wirklich überflüssig ist, sie durchzuseihen, wenn es nicht zur größeren Sicherheit unternommen wird.

Achard hat zu dieser Operation den Gebrauch des Dampfkessels vorgeschrieben, und es ist derselbe auch mit sehr gutem Erfolg ohne besondere

Nachtheile dazu anzuwenden. Da indeß die Erhitzung des Saftes in diesen Apparate noch immer zu langsam erfolgt, deshalb die käsigte Eiweißmasse nicht die mögliche Consistenz erhält, und zu viel Saft selbst in sich behält, und auch im Saft noch immer einige Eiweißtheile bleiben, so ist zu dieser Operation die Erhitzung des Saftes, in einer über freiem Feuer unmittelbar stehenden Pfanne, vorzuziehen. Der Heerd einer solchen Pfanne, oder Kessels, muß jedoch so eingerichtet seyn, daß die Hitze in dem Augenblick der vollendeten Gerinnung gehemmt werden kann. Dieser Zeitpunkt wird an der eignen porösen fast trockenen Beschaffenheit der Schaumdecke und daran erkannt, daß in derselben Risse entstehen.

Daß eine schnelle Erhitzung des gesäuerten, wieder entsäuerten und mit eiweißhaltigen Materien vermischten Saftes, über offenem Feuer, nachtheilig sey, haben wir nie erfahren; wohl aber, daß, wenn ein Sud überschlug und die bereits geronnene Eiweißmasse zerstört wurde, die in dem Saft verbliebenen Eiweißtheile nur mit sehr großer Mühe durch Filtriren geschieden, und demohingeachtet immer ein trüber Saft und ein geringeres Product erhalten wurden. Eine schnelle Erhitzung kann dem im Saft enthaltenen Zucker in diesem verdünnten Zustand auch nicht in dem Grade nachtheilig werden, als es bei einem zur Hälfte oder noch weiter verdicktem Saft, in welchem sich der Zucker in einem sehr concentrirten Zustande befindet, der Fall seyn muß.

§. 7.

Mit der Erhitzung des von allen fremden Bestandtheilen bereits gereinigtem Zuckersaftes, hat es

andere Bewandniß. Bei der Abdampfung desselben ist der Gebrauch des Achard'schen Abdampfrats, der Erhitzung desselben in einem unmittelbar über dem Feuer stehenden Kessel, vorzuziehen, und durch denselben nur allein die zweckmäßigste Erhitzung bei dieser Operation bewirkt werden kann. Die anhaltende oder öfters wiederholte Erhitzung des reinen Zuckersaftes über offenem Feuer, wie es die französischen Chemiker und *Hermstadt* vorsehen, ist offenbar ein Hinderniß der Krystallisation, Veranlassung des Brandgeschmacks und Bildung einer größern Menge Schleimzucker im Saft. Es kann zwar nicht gelaugnet werden, daß bei dieser Verfahrungsart krystallischer Zucker erhalten wird und daß, bei sehr großer Aufmerksamkeit, auch der Brandgeschmack vermieden werden kann, aber die Erreichung des Zweckes ist doch allein unsicherer und die Quantität des erhaltenen krystallischen Zuckers kleiner, als bei einer gehörig geleiteten Abdampfung des Saftes durch heiße Wasserdämpfe. Genaue vergleichende Versuche haben gelehrt, daß bei der Abdampfung unmittelbar über dem Feuer, der Saft, schon bei einer mäßigen Erhitzung, eine braune Farbe annimmt, während durch heiße Wasserdämpfe erhitzte, bei gleicher Konsistenz, eine hellgelbe Farbe besitzt, daß er einen sogenannten Feuergeschmack und bei geringerer Aufmerksamkeit sehr leicht einen Brandgeschmack annimmt und daß, durch jede Wiederholung des Siedens, die Masse des krystallisirbaren Zuckers vermindert wird.

Wenn man gegen diese Erfahrungen einwenden sollte, die Abdampfung des Zuckerrohrsafte geschähe

in Kesseln, die unmittelbar über dem Feuer stehen und liefere doch eine reiche Ausbeute an krystallischem Zucker, so würde dieses nicht mit hinreichenden Gründen geschehen; weil der Zuckerrohssaft eine ganz andere Beschaffenheit, als der Runkelrübensaft, besitzt, den Zucker in einer weit größern Reinheit enthält und weil es doch auch möglich ist, daß aus demselben noch mehr und reinerer krystallischer Zucker erhalten werden könnte, als erhalten wird, wenn man sich auch des Dampfapparates dabei bediente. Daß ein reinerer Zuckersaft seine Krystallisirfähigkeit nicht so leicht als ein unreiner durch Erhitzen verliert, beweisen die oftmaligen Erhitzungen desselben beim Raffiniren. Und daß auch der Zucker der Runkelrübe um so weniger dieser nachtheiligen Veränderung unterworfen sey, je reiner er ist, zeigt die Erfahrung, daß wenn er in einem mehr gereinigten Zustande zur völligen Abdampfung gebracht wird, es auch ohne große Gefahr über freiem Feuer geschehen kann.

Hiebei ist jedoch noch zu bemerken, daß es am zweckmäßigsten ist, die Abdampfgeräthschaft so einzurichten, daß die heißen Wasserdämpfe nur allein den Boden der Verdampfpfanne berühren. Wirken die Dämpfe zugleich auf die Seitenwände, so wird deren Hitze nicht allein unnütz verwendet, sondern dadurch auch ein nachtheiliges Austrocknen der an den Wänden hängenden Safttheile und, bei deren unvermeidlichen Berührung mit der Luft, nach deren Vermischung mit dem übrigen Saft, eine stärkere Färbung und Veränderung desselben veranlaßt. Herr Achard, ist nach einer Anzeige im *Allgem. Anzeiger der Deutschen* 1811. S. 2266. ebenfalls an

diesen Umstand aufmerksam geworden: er wendet dormalen auch einen Apparat zu dieser Operation an, in welchem die Wasserdämpfe nur allein den Boden der Verdampfpfanne berühren, aber er giebt diesem Apparate doppelte metallene Böden, zwischen denen die Dämpfe in einem höhern Grade sollen comprimirt werden. Da die erforderliche Compression der Dämpfe aber auch, und zwar mit voller Sicherheit, in einem Apparate bewirkt werden kann, dessen Seitenwände und unterer Boden von Holz sind, so ist derselbe, mit der angegebenen Abänderung, beizubehalten und dadurch eine mehr als doppelte Auslage für Kupfer zu ersparen, überdiess auch eine weit wirksamere Einschließung der Wärme zu erhalten, welche durch einen metallenen Boden verloren gehen und den Arbeitsort ohne allen Nutzen erhitzen würde.;

§. 8.

Wenn die vorhergehenden Bemerkungen sich vorzüglich auf die Befreiung des Runkelrübensaftes von denjenigen Bestandtheilen, welche der Darstellung des Zuckers wichtige Hindernisse sind, auf die Wegschaffung des Eiweißes, der Säuren und der größten Menge des Wassers, überhaupt auf die Darstellung eines sogenannten Syrups bezogen, so bleiben noch einige Bemerkungen über die Verfahrungsarten übrig, durch welche der Zucker aus dem Syrup in krystallinischer und reiner Gestalt darzustellen ist.

Es ist bekannt, daß es zwei, zwar nicht wesentlich aber doch in Hinsicht der anzuwendenden Hilfsmittel, verschiedene Verfahrungsarten der Krystallisation des Zuckers giebt: eine ist die langsame und

regelmäßige, die andere aber eine schnelle und unregelmäßige Krystallisation, die beide mit gleichem Erfolg angewandt werden können, wenn nur der Syrup diejenige Beschaffenheit besitzt, welche jede dieser besondern Methoden erfordert.

In Ansehung der ersten Art, durch eine langsame Verdunstung der in dem Syrup enthaltenen Feuchtigkeit eine regelmäßige Krystallisation zu bewirken, ist zu bemerken, daß sie bei Bearbeitung des Runkelrübensaftes vor der schnellen Krystallisation, der sogenannten Körnung, einen Vorzug hat, indem dadurch auch in dem Falle krystallischer Zucker aus dem Syrup dargestellt werden kann, wenn derselbe nicht die beste Beschaffenheit besitzt, selbst dann, wenn der in demselben enthaltene Zucker, durch vorhergegangene fehlerhafte Behandlungsart, grösstentheils in Schleimzucker verändert und nur noch zum Theil krystallisationsfähig ist. Die Körnung, oder die Krystallisation des Zuckers durch schnelle Verdunstung des Syrups, setzt hingegen allemal eine vorzügliche Beschaffenheit desselben voraus; der Zweck derselben wird jederzeit verfehlt, und nichts als ein dickliches mit feinen staubartigen Körnern vermengtes Magma erhalten, wenn eine beträchtliche Menge Schleim und nur eine geringe Quantität des der Krystallisation fähigen Zuckers in dem Syrup enthalten ist.

Bei jeder Krystallisationsart bleibt ein gröfserer, oder geringerer Theil des Syrups im flüssigen Zustande, als sogenannte Melasse, zurück, die aus nicht krystallisirbarem Schleimzucker, aus Extractivstoff und andern Theilen besteht. Bei der regelmäßigen Krystallisation kann dieser flüchtige Theil sehr be-

deutend seyn, der krystallisirbare Zucker sondert sich dennoch ab, die Krystalle erlangen selbst dann, wenn ihre Quantität sehr gering ist, eine so bedeutende Grösse und Festigkeit, daß sie durch fernere Behandlungen von der Melasse abgesondert und gereinigt werden können. Bei der Körnung hingegen ist eine beträchtliche Menge nicht krystallisirbarer Zucker, Extractivstoff und andere Theile, ein unüberwindliches Hinderniß der Abscheidung der dabei entstehenden Zuckerkrystallen; weil bei einer schnellen Verdampfung die entstehenden Krystalle allemal kleiner ausfallen und zu ihrer Bildung eine sehr weit getriebene Verdichtung der Melasse fordern. Es entsteht deshalb dabei eine so innige Einmischung der ohnehin kleinern Krystalle in die verdichtete Melasse, daß deren Absonderung unmöglich ist; und nichts anderes als eine dicke breiartige Masse erhalten wird, wenn der Syrup nicht eine sehr bedeutende Quantität krystallisirbaren Zuckers enthält; da es bekannt ist, daß jeder gekörnte Zucker sich allemal weit schwerer, als ein regelmäßig krystallisirter, von der Melasse reinigen läßt.

Zur Körnung ist daher auch nur ein höchst reiner Syrup geeignet, welcher so wenig Schleinzucker und andere fremdartige Bestandtheile enthält, daß die durch Verminderung des Abdampfmittels entstehenden Krystalle bei eintretender Abkühlung eine poröse und fast trockne Masse bilden können, aus welcher der vorhandene geringe Antheil flüssige Melasse leicht abfließen oder abgepresst werden kann. Vieltältige Erfahrungen haben uns überzeugt, daß zur Körnung nur ein solcher Syrup geeignet sey, welcher aus einem Saft entstanden ist, der mit Schwefelsäure be-

handelt und im Dampfapparate verdichtet worden ist, dahingegen aus demjenigen, welcher nach den Verfahrungsarten der angeführten Chemiker bereitet worden war, durch die Körnung jedesmal nur ein Product erhalten wurde, aus welchem sich die darin vorhandenen Zuckerkörner auf keine Weise absondern ließen.

Aus diesen Umständen ergibt sich abermals ein wichtiger Vorzug der Anwendung der Schwefelsäure und des Dampfapparats bei der Bearbeitung des Runkelrübensaftes und auch, daß bei Anwendung dieser beiden Mittel ein eben so vollkommen zur Körnung, als zur Krystallisation, geeigneter Syrup erhalten werden kann. Hievon überzeugte sich nicht allein Herr *Neubeck* bei der im April 1805 vorgenommenen Untersuchung der Achard'schen Verfahrungsart, sondern auch die Commission, welche im November 1810 das Verfahren in der Ziaker-Fabrik beobachtete.

Nach Anführung dieser Thatsachen wird die Ursache einleuchten, warum die angeführten Chemiker bei ihren Verfahrungsarten sich sämmtlich an die regelmäßige Krystallisation halten müssen, und warum sie von einer Körnung des Zuckers gar keine Meldung machen; da ihnen doch ebenfalls bekannt seyn muß, daß in Westindien aller Zucker durch die Körnung dargestellt wird. Nur in Ostindien bedient man sich, nach den darüber bekannten Nachrichten, der regelmäßigen Krystallisation, bei Bearbeitung des Zuckerrohrsaftes; wo aber die Zuckerbereitung noch nicht denjenigen Grad von Vollkommenheit erreicht zu haben scheint, auf welchem sie in Westindien steht. Es ist bekannt, daß von den Raffinirern der

westindische Zucker stets dem ostindischen vorgezogen wird; ein Umstand, der nicht allein auf einen geringern Gehalt an Krystallwasser im westindischen, als im ostindischen, gegründet ist.

Nachdem wir die wichtigsten Vorzüge gezeigt zu haben glauben, welche die von *Achard* herührende Verfahrungsart, den Zucker aus Runkelrüben darzustellen, vor denjenigen besitzt, die von den Herren *Deyeux*, *Barruel*, *Isnard*, *Drappiez* und *Hermbstädt* angegeben worden sind, so wird es nicht überflüssig seyn, auch den Einwendungen, welche einige dieser Chemiker gegen die Verfahrungsart *Achard's* aufgestellt haben, noch einige Bemerkungen entgegen zu stellen, die sich uns bei genauer Erwägung derselben aufgedrungen haben.

(Die Fortsetzung folgt.)

Einige Notizen

über

Zuckerbereitung aus Stärkmehl.

Die Wichtigkeit des Gegenstandes veranlaßt die Mittheilung folgender Notizen ehe weitere Erörterungen möglich sind:

1. Herr *Bachmann* in Culmbach schreibt mit am 12. April folgendes:

„Kirchhofs wichtige Entdeckung haben auch wir, Hr. Apotheker Gummi und ich, wiederholt und vollkommen bestätigt gefunden. Aus 5 Pfund Erdapfelstarke erhielten wir 2 $\frac{1}{2}$ Pf. honigdicken Syrup von vorzüglich gutem süßen Geschmacke, der nur einen äußerst geringen Nebengeschmack, wie verbrannter Zucker, bemerken ließ und zum Versüßen der Speisen, so wie zum Caffee ganz brauchbar war und den Rohrzucker vollkommen ersetzen konnte.

Aus gewöhnlicher Starke, aus Waitzen bereiteter nämlich, erhält man bei weitem kein so gutes Product und man muß, um den üblen Geschmack desselben zu entfernen, die Filtration durch Kohlenpulver vornehmen, wobei Verlust nicht zu vermeiden ist, während doch der üble Nebengeschmack

dadurch nicht ganz getilgt werden kann. Wahrscheinlich rührt dieß von etwas noch mit der Stärke aus dem Waizen verbundenem Kleber her, der sich bei der aus den Erdäpfeln bereiteten nicht befinden kann, da die Erdäpfel nach der trefflichen Untersuchung Einhofs (s. Gehlens allgem. Journ. d. Ch. 4. Bd.) statt des Klebers bloß etwas Eiweißstoff in ihrer Mischung enthalten.

Die Anwendung gut verzinnter Gefäße scheint mir vollkommen practisch, wenigstens fürcht' ich keine Verunreinigung mit Zinn, da, wenn auch etwas Zinn mit aufgelöst wird, dieses durch die nachherige Sättigung des Saftes mit Kalkerde ohnfehlbar abgeschieden werden müßte.

Festen Zucker haben wir noch nicht bereitet; jedoch zweifle ich keinesweges an der Darstellung desselben, und unsere nächsten Arbeiten sollen vorzüglich darauf hingeletet werden.“

2. Die Bereitung des *festen Zuckers* ist Herrn Zuckerbäcker Schmidt in Nürnberg, dem ich schon vor der Mittheilung im Journal zu dieser Art Zuckerbereitung Anleitung gab, sogleich gelungen, indem der bereitete Syrup von selbst erhärtete. Allerdings erfolgt dieses nicht wenn man zu wenig Schwefelsäure nimmt, oder zu kurze Zeit kocht, da nämlich Stärkmehl zuerst in Gummi, dann in Schleimzucker und endlich in fest werdenden, wenn auch nicht deutliche Krystalle zeigenden, Zucker übergeht, wie einige während der Arbeit genommene Proben zeigten. Stärkmehl aus Kartoffeln lieferte auch bei diesen Versuchen ein besseres Erzeugniß.

3. Vom Herr Prof. Döbereiner theilt die Jenaische Litteraturzeitung folgendes mit:

„Der Prof. der Chemie, Hr. Dr. *Döbereiner* in Jena, hat durch öftere Wiederholung und genau wissenschaftliche Prüfung der in No. 24 des Int. Bl. unserer Allg. Lit. Z. angezeigten Entdeckung *Kirchhoff's* über die Production des Zuckers aus Stärke ein Verfahren der Darstellung des Stärkezuckers ausgemittelt, welches alle Vortheile in sich vereinigt, die für diese wichtige Entdeckung noch zu wünschen übrig waren. Derselbe bewirkt nämlich die Umwandlung der Stärke in Zucker schon (selbst die größten Quantitäten) in einer Zeit von 7 bis 8 Stunden in metallenen (kupfernen) Gefäßen, und erhält ein Product, welches das nach *Kirchhoff's* Methode dargestellte an Reinheit, Süßigkeit, Wohlgeschmack and Wohlfeilheit weit übertrifft. Er wird dieses sein Verfahren mittheilen, so bald Verhältnisse ihm es erlauben. Wohl unseren Weizenfeldern, die uns in Zukunft nicht mehr blos Stärke und Mehl, sondern eines unserer edelsten Bedürfnisse — den Zucker — liefern!“

Er selbst drückt sich in einem Briefe an mich vom 25. Apr. in der Art darüber aus:

„Ich habe mehr als 20 Versuche über die Production des Stärkezuckers angestellt, und jeder derselben ließ mir etwas Neues beobachten, jeder führte mich meinem Endzwecke näher, die Umwandlung der Stärke in Zucker in der möglich kürzesten Zeit, ohne viel Schwefelsäure anzuwenden, und in metallenen Gefäßen, (welche man anwenden können muß, wenn die Sache im Großen betrieben werden

soll) zu bewerkstelligen. Gegenwärtig stehet die Sache so, daß ich selbst eine Stärkezuckerfabrik anzulegen mich entschlossen habe, (mich entschließen mußte, weil alle Welt hier nach Stärkezucker und Syrup schreit) und ich werde dann auch bald mein ganzes Verfahren mittheilen können. Ich wende nicht mehr als 3 p. C. Schwefelsäure an, aber ich bringe diese dadurch, daß ich nur 2 Theile Wasser mit der aus dem kleisterartigen in den vollkommen liquiden Zustande übergegangenen Stärke während des Kochens in Berührung lasse, zu einer Wirksamkeit, wie 6 p. C. dieser Säure haben, wenn so viel Wasser angewandt wird, als *Kirchhoff* verlangt, und befördere den Prozeß durch Einleitung einer energischen Wasserzersetzung; denn diese ist es eigentlich, welche die Stärke in Zucker umwandelt, und ich bin überzeugt, daß diese Umwandlung der Stärke durch lange genug fortgesetztes Kochen derselben mit blosem ungesäuerten Wasser (am besten vielleicht in einem papinischen Digestor) bewirkt werden kann.

Diese Entdeckung *Kirchhoff's* ist nicht bloß für das Leben sondern auch für die Wissenschaft wichtig, indem wir durch dieselbe in den Stand gesetzt werden, uns den Keimungsprozeß der (stärkehaltigen) Samen, den Uebergang der Stärke in Zucker und den Rückgang des letztern in erstere in den Pflanzen zu erklären und vollkommen überzeugt werden, daß alles Lebendigwerden der Samen und das Fortleben der aus diesen hervorgegangenen Pflanzen nichts anderes als ein galvanischer Prozeß sey, in welchem das Wasser die Hauptrolle, wie überall bei diesem, spielt, und man wird es daher für keine

bloße naturphilosophische Deutung ansehen, wenn ich im 5ten Bde meines Lehrbuches bei dem Artikel „Vegetation“ behaupte: daß alle Umwandlungsprozesse am leichtesten der Natur werden, die zu all ihren großen Schöpfungen und Verrichtungen kaum etwas anderes, als Licht, Wasser und Starres braucht — bloß Dinge, die sich bei ihrem Zusammentreffen, wie wir uns auszudrücken pflegen, in entgegengesetzt elektrischen Zustand setzen und so, durch ihr wechselseitiges Ineinanderwirken, zu einer lebendigen Kette werden, aus welcher sich nach Verschiedenheit der Größe des Waltens einer oder der andern der auf einander wirkenden Potenzen die verschieden gearteten Gebilde und die mannigfaltigsten Mischungen (Producte) entwickeln. Wir sehen ferner ein, daß das mit Halogen verbundene Wasser nur darum den Keimungsprozeß der Samen so mächtig befördert, weil die Samensubstanz, wenn in ihr durch Wasser die Tendenz zum Leben aufgeregt ist, mit ebenso großer Kraft nach Sauerstoff, wie das Halogen nach Wasserstoff (um Salzsäure zu werden) strebt und daher das Wasser gewaltsam zerreißen hilft (mit veranlaßt, daß das Wasser in negativ- und in positiv-electrisches zerfalle).“

Versuche

über den.

Stickstoff, über das Ammoniak und das Ammonium-Amalgam,

von

HUMPHRY DAVY.

(Uebers. aus den Annal. de Chimie, Bd. 65, S. 62. f. u. dem Journ. de Chimie, Bd. 71, S. 85 ff) *)

Bei meinen Untersuchungen über die ganz eigenthümlichen Erscheinungen, welche sich bei der Wirkung des Kalimetalls auf Ammonium zeigen, setzte ich unter andern die Möglichkeit voraus: daß der Stickstoff aus einer Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, daß seine Grundlage Wasser seyn könne **).

*) Als Fortsetzung der Bd. 3, S. 334. d. J. angefangenen Uebersetzung einer, in der hier zu vergleichenden Note angeführten, Vorlesung Davy's. Die einzelnen Abschnitte dieser Abhandlung, welche eine Aufzählung vieler, sinnreicher, aber nicht zum Zwecke führender, Versuche enthält, wurden zur Erleichterung des Ueberblickes mit Ueberschriften versehen.

d. H.

**) Vergl. Bd. I. S. 325. d. Journ.

d. H.

Ich werde nun hier ausführlich das Einzelne einer grossen Menge äusserst mühsamer und feiner Versuche geben, welche ich in der Hoffnung unternommen, endlich zur Auflösung jenes Problems zu gelangen; und obgleich die Resultate grossentheils negativ ausgefallen, will ich sie dennoch hier mittheilen, weil sie über verschiedene streitige Punkte Licht verbreiten und dazu dienen können, andern Chemikern Untersuchungen zu ersparen, die sie auf dem ersten Blicke nicht für so fruchtlos halten möchten, als sie es wirklich sind.

I. Versuche über unmittelbare Erzeugung des Stickstoffes aus dem Wasser.

Man hat öfters behauptet, dass bei gewissen Prozessen Stickstoff erzeugt werde, ohne dass man zu diesen Prozessen irgend eine von den bekannten Verbindungen des Stickstoffes angewandt hatte. Zwar halte ich es hierbei nicht für nöthig mich in eine weitläufigere Erörterung jener Behauptung einiger deutschen Chemiker, nach welcher Stickstoff erzeugt werden sollte, wenn Wasserdämpfe durch rothglühende Röhren getrieben würden, oder der Girtannerschen Speculationen einzulassen, die sich auf jene und andere unrichtige Thatsachen gründeten, nachdem die Entdeckung Priestleys, dass rothglühende irdene Röhren die äussere Luft in sich eindringen lassen, Berthollets genaue Untersuchungen und die Versuche des Bouillon la Grange schon hinlänglich hierüber entschieden haben. Dagegen ist wohl einer der merkwürdigsten Fälle, wo Stickstoff erzeugt zu werden scheint, ohne dass irgend ein anderer Stoff

egenwärtig ist außer dem Wasser, was demnach hier die Elemente des Azots scheint hergegeben zu haben, die Zersetzung und Wiedezusammensetzung des Wassers durch Electricität *). Um zu entscheiden, ob auf diesem Wege der Stickstoff wirklich erzeugt werde, erfand ich mir einen Apparat **) vermittelt dessen aus einer gewissen Menge Wassers durch galvanische Action Sauerstoff- und Wasserstoffgas mit bedeutender Schnelligkeit erzeugt werden konnte und wobei das Wasser blos mit Platina, Quecksilber und Glas in Berührung kam. Die Drähte, womit die Kette geschlossen war, wurden in die Glasröhren eingeschmolzen und 500 Doppelplatten der Voltaischen Säule wirkten mit einer solchen Gewalt auf das eingeschlossene Wasser, daß nach der hierüber angestellten Berechnung, täglich 20 bis 30 Mal der 8te Theil eines Kubikz. vermisches Gas erzeugt wurde. Die hierzu angewandte Quantität Wassers, betrug etwa einen halben Kubikz. Es war vorher sorgfältig durch Sieden und durch die Luftumpe von aller ihm beigemischten atmosphärischen Luft gereinigt, und ohne daß die Luft zutreten

*) M. s. die wohl gelungenen Versuche des Dr. Pearson: „über die Wasserzersetzung durch electrische Schläge.“

**) Die Beschreibung desselben und der folgenden Apparate, welche im Original zu Ende der Abhandlung gegeben wird, soll hier sogleich beigebracht werden. d. H.

Taf. II. F. I. bezeichnet B die Röhre, CC die hineingehenden Drähte zur Wasserzersetzung, DD die Drähte zur Hervorbringung der Verpuffung; A das Gefäß, welches mit Oel gefüllt werden kann, a, d, c, die Oberflächen der verschiedenen Flüssigkeiten.

konnte noch heiß in die Glasröhre gegossen werden. Nach der ersten Detonation des Oxygens mit dem Hydrogen, die beide zusammen ohngefahr $\frac{1}{8}$ Kubikzoll einnahmen, blieb ein Rückstand von ohngefahr $\frac{1}{16}$ dieses Volums. Bei jeder Detonation nahm jedoch jener Rückstand zu und nach dem fünfzigsten Mal betrug er mehr als $\frac{1}{4}$ des ursprünglichen Wasservolums d. h. mehr als $\frac{1}{8}$ Zoll. Dieser Rückstand nun wurde durch Salpetergas geprüft und zeigte keine Spur von Oxygen; 6 Theile davon, mit 5 Theilen Oxygengas verpufft, verminderten sich auf 5 Theile, so daß jene 6 Theile 2,6 Hydrogengas und 3,4 von einer Gasart enthalten haben mußten, welche alle Kennzeichen von Stickgas hatte.

Jener Versuch schien dann die Meinung, daß Stickstoff vermöge der Electricität aus reinem Wasser erzeugt werde, sehr zu bestätigen, aber ohngeachtet die Platinadrähte in die Glasröhre eingekittet waren, schien es mir dennoch möglich, daß vielleicht in dem Moment der Explosion, durch die plötzlichen Expansionen und Contractionen, welche dieselbe begleiten, ein augenblicklicher Zutritt der äußeren Luft durch die Oeffnungen, wodurch die (obwohl eingeschmolzenen) Drähte in die Glasröhre gingen, stattfinden könne. Ich entschloß mich daher einen andern Weg einzuschlagen, wobei der Zutritt der Atmosphäre ganz ausgeschlossen seyn sollte, und erreichte meine Absicht dadurch sehr leicht, daß ich den ganzen Apparat, bis an die obersten Enden der Verbindungsdrähte, unter Oel tauchte, und übrigens ganz wieder auf die nämliche Weise verfuhr. Bei diesen neuen Versuche schien der Rückstand nicht so schnell zuzunehmen, als bei dem ersterwähnten. Die Action

wurde fast zwei Monate lang unterhalten und nach 540 Explosionen betrug der gasartige Rückstand erst $\frac{24}{188}$ Kubikz. Dieser Rückstand wurde nun sorgfältig untersucht: 6 Theile davon verbrannten mit 3 Theilen Oxygen bis auf weniger als *einen* Theil. Daraus scheint denn zu folgen: daß bei der Zersetzung und Wiedererzeugung des Wassers durch Electricität kein Stickstoff gebildet werde, und daß jenes rückständige Gas nichts anders als Wasserstoffgas sey, das vielleicht dadurch in etwas überwiegender Menge gebildet wird, weil die Platina sich ein wenig oxydirt.

Die genauen Versuche des Hrn. Cavendish über das Verbrennen einer Mischung von Oxygen, Hydrogen und Azot, lassen geradezu schliessen, daß die Salpetersäure, die zuweilen bei den Versuchen über die Erzeugung des Wassers gebildet wird, ihren Ursprung dem Stickstoffe dankt, womit das Hydrogen- oder Oxygengas verunreinigt war, und daß sie niemals aus jenen beiden Gasarten allein entstehe.

In der Bakerschen Vorlesung von 1806 habe ich mehrere Thatsachen aufgestellt, aus welchen folgt, daß die Salpetersäure, welche zuweilen beim Galvanisiren des Wassers entsteht, nicht ohne die Gegenwart des Stickstoffes erzeugt werden könne *). Demohnerachtet, obgleich ich in jenen Versuchen jeden Irrthum zu vermeiden suchte, und nicht einsehe, wie hier eine Täuschung möglich gewesen seyn könne, hat man dennoch ohne auf meine Versuche Rücksicht zu nehmen, die Behauptung wiederholt, daß sich aus reinem Wasser eine Säure und ein

*) Vergl. *Gehlen's Journ. der Ch. Ph. u. Min.* Bd. 5. S. 1 ff.
d. M.

Alkali erzeugen lasse *). Die Kraft mit welcher der grofse, neuerdings für das königliche Institut errichtete, Apparat auf das Wasser wirkt, setzte mich in den Stand jene Frage einer viel entscheidenderen Prüfung zu unterwerfen, als mir bisher möglich gewesen.

II. Versuche, welche darthun, dafs aus reinem Wasser keine Säure und kein Alkali durch Electrisiren erzeugt werde.

Ich hatte zuerst bei einem Versuch, wo reines Wasser, das in 2 Kegeln von Gold enthalten war in Hydrogengas electrirt worden, gefunden, dafs sich weder Salpetersäure noch Alkali gebildet hatten. Damit man mir aber hierbei nicht einwenden könne, dafs die Anwesenheit des im Wasser aufgelösten Hydrogengases in diesem Fall die Erscheinung der Salpetersäure verhindert habe, stellte ich zwei verschiedene Reihen von Versuchen an, die eine unter einer mit Sauerstoffgas gefüllten Glocke, die andere mit einem Apparat, wobei keine anderen Materien zugegen waren, als Wasser, Quecksilber und Platinadrähte **).

*) S. Nicholsons Journal, August 1809. S. 25.

D.

**) F. 5. ist die Vorrichtung zur Wasserversetzung aufser Berührung mit Luft; A A sind die Wasser enthaltenden Kegel, B B B die Röhren zur Leitung der Gasarten, C und D der pneumatische Apparat. Im Original wird zugleich ein Stück des grossen Trogapparates abgebildet, welcher durch eine Subscription der Mitglieder des Londner Königl. Instituts von 1000 Pfd. Sterling entsand. Die Ein-

Bei der ersten Reihe wandte ich 1000 Doppelplatten an und zwei Kegel von Platina, deren jeder den zwölften Theil eines Kubikzolls in sich faßte und die durch Asbestfäden miteinander verbunden waren. Als die Batterien in ihrer vollen Wirksamkeit waren, stieg die Wärme zu einem solchen Grade, die Gasarten entwickelten sich mit einer solchen Heftigkeit, daß in einer Zeit von wenigen Minuten mehr als die Hälfte des Wassers verschwunden war. Als ich mich später einer geringeren Menge von Lagen bediente, unterhielt ich dafür die Action mehrere Stunden und zuweilen selbst zwei 2—5 Tage. In beiden Fällen zeigte sich so bald nur das bei dem Versuche angewandte Wasser langsam genug destillirt und der Recipient mit ganz reinem Oxygengas — aus überoxydirt salzsaurem Kali bereitet — gefüllt war, weder eine Spur von Säure noch von Alkali in den Kegeln und selbst wenn etwas Stickstoff zugegen gewesen war, zeigten sich wenigstens nur sehr schwache Spuren von Säure- und Kali-Bildung, obgleich wenn man den Asbest mit der bloßen Hand berührte, ohne diese zuvor gewaschen zu haben, oder wenn man nur den mindesten Antheil von Neutralsalz hinzubachte, sich sogleich unmittelbar an den Berührungspuncten des Asbestes und der Platina, Säure und Alkali ausschieden, die sich durch die gewöhnlichen Reagentien verriethen.

richtung des Troges ist dieselbe, deren ich mich im Kleinen bei den galvanischen Combinationen bediente, und die man Bd. 7. Taf. 4. von *Gehlen's Journ. d. Ch. und Phys.* abgebildet findet. d. H.

In der 2ten Reihe von Versuchen, wurde das aus dem Wasser erzeugte Oxygen und Hydrogen über Quecksilber aufgefangen und beide Portionen des Wassers standen unmittelbar mit einander in Verbindung. Mehrere Versuche wurden auf diese Weise mit einer 500 Platten starken Batterie angestellt, welche mehrere Tage hindurch in Action erhalten wurde. Es fand sich allezeit in dem der negativen Electricität ausgesetzten Glase etwas fixes Alkali, während sich in dem positiv electrisirten Glase eine sehr geringe Quantität Säure erzeugte, wodurch die empfindlichsten blauen Pflanzensäfte nur sehr wenig geröthet wurden. Diese Säure trübte eine Auflösung von salpetersaurem Silber und ich vermag es nicht zu entscheiden, ob sie ihre Entstehung den Unreinigkeiten verdankte, welche bei der Destillation des Quecksilbers mit übergegangen waren, oder ob vielleicht die Salzsäure in der Masse des Glases zugegen gewesen, denn da das Kochsalz, wenn es vollkommen trocken ist, durch Kieselerde nicht zersetzt wird, so ist es denkbar, daß Salzsäure in dem Zustand der Trockenheit eine Verbindung mit dem Glas eingehen könne.

III. *Versuche über mögliche Verbindung des Wassers mit noch mehr Sauerstoff* *).

Ich habe mehrere Versuche über das Glühen und Schmelzen der Platina durch die Voltaische Säule

*) Mit Beziehung auf die B. 1. S. 325 d. J. erwähnte Hypothese Davy's. — Nicht ohne Interesse wird sich der Leser

in einem Gemisch von Wasserdämpfen und Oxygen-
gas gemacht. Ich hielt es für möglich, daß wenn
das Wasser noch mit *mehr Sauerstoff* verbunden
werden könnte, diese Hitze (die größte welche wir
ihm mittheilen können) jene Wirkung hervorzubrin-
gen vermöchte. Wenn bei diesen Versuchen das
Oxygen schon Stickstoff enthielt, so bildete sich Sal-
petersäure, wovon sich auch nicht die leiseste Spur
zeigte, wenn dasselbe zu den letzten Antheilen des
aus überoxydirt salzsaurem Kali gewonnenen gehörte.

Wasserdämpfe wurden durch Braunsteinoxyd,
das in einer glasurten Porzellanröhre von etwa einem
Zoll im Durchmesser rothglühend gemacht worden
war, hindurchgetrieben und es bildete sich eine Auf-
lösung von Salpetersäure, die stark genug war um
auf eine unangenehme Weise auf den Geschmack zu
wirken und das Kupfer aufzulösen.

Dieser Versuch wurde mehrere Mal wiederholt,
und gab immer, wenn nur der Durchmesser der
Röhre groß genug war, genau dieselben Resultate.
Statt des Braunsteinoxyds wurde nun rothes Blei-
oxyd angewandt, und jetzt ward keine Säure gebil-
det, da aber dieser Versuch nur ein einziges Mal
und zwar mit einer kleinen Röhre angestellt wurde,
kann aus jenem Mislingen kein sicherer Schluß ge-
zogen werden.

hiebei auch an *Nasse's* Bemerkungen B. 4. S. 115 d. J. und
an *Vogels* so eben S. 149 f. mitgetheilte erinnern.

d. H.

**IV. Ueber Woodhouse's Ammoniak-
zeugung bei Befeuchtung, der mit
Kali calcinirten Kohle *).**

Ich habe schon in der letzten Bakerschen Vorlesung **) berichtet, wie wenig mir, als ich Ammoniak aus einem glühenden Gemisch von Kohle und Kali, durch die Einwirkung des Wassers, zu erzeugen suchte, der Versuch dann gelang, wenn das Gemische im Contact mit Hydrogengas erkaltet war. Ich habe seitdem gar viele Versuche dieser Art angestellt und im Allgemeinen gefunden, daß wenn die Mischung der Luft nicht ausgesetzt worden war, sich wenige oder gar keine Spuren von flüchtigem Alkali zeigten. Jedoch waren jene Resultate nicht constant genug, um vollkommen befriedigend zu seyn, und die begleitenden Nebenumstände sind bei einer so einfachen Verfahrensart sich nicht immer gleich. Ich erfand mir deshalb einen Apparat, der geeigneter schien, die bei jenem Experiment eintretenden Phänomene strenger zu prüfen. Reines Kali und Kohle wurden, dem Gewichte nach, in einem Verhältnisse wie 1—4 mitten in einer eisernen mit mehreren Hähnen versehenen Röhre glühend gemacht, und zugleich mit dem pneumatischen Apparat in Verbindung gesetzt, so daß die Mischung im Contact mit der aus ihr entbundenen Gasart erkalten, alsdenn von Luft gereinigtes Wasser auf sie wirken und wiederum durch Destillation daraus hin-

*) Vergl. Gehlens Abhandlung über diesen Gegenstand, B. I. S. 344. d. J. d. II.

**) S. d. J. B. I. S. 322.

weggeschafft werden könnte. Man wird Taf. 2. Fig. 2. *) diesen Apparat abgebildet finden. Hier will ich blos im Allgemeinen die Resultate der damit angestellten zwei Monate lang fortgesetzten Versuche mittheilen; wobei alle mögliche Vorsorge beobachtet wurde, um den Zutritt des Stickstoffes der Atmosphäre zu verhüten.

In allen den Fällen, wo das Wasser erst dann, wenn das Gemisch wohl erkaltet war, zu demselben hinzugelassen und wo es dann wieder durch eine langsame Destillation davon abgezogen worden, fand man einen kleinen Antheil Ammoniak in ihm aufgelöst. Wenn die Operation ganz auf dieselbe Weise mit der nämlichen Mischung wiederholt wurde, verminderte sich der Antheil des Ammoniaks; bei einer dritten Wiederholung war er nur wenig, bei einer vierten aber kaum mehr zu bemerken. Dagegen erhielt das nämliche Gemisch durch das Hinzuthun eines reinen Antheils Kali von neuem das Vermögen zwei oder dreimal nach einander Ammoniak zu geben; hatte es aber einmal diese Fähigkeit verloren, so war das Erkalten bei dem Zutritt der Luft nicht mehr hinreichend sie ihm wieder zu geben **).

Das Ammoniak wurde in einem Fall erzeugt, wo mehr als 200 Kubikzoll von Gas waren entbun-

*) A ist die Röhre für das Wasser; B das eiserne Rohr; C das Gefäß zur Aufnahme des Ammoniaks; D der pneumatische Apparat. D.

**) Diese Versuche erhalten nun mehr Licht durch die Bd. 4. Heft I. dieses Journalen mitgetheilten von Vogel über die Gasentbindung der geglühten Kohle bei Berührung mit Wasser. d. H.

den worden, durch die Wirkung des Wassers auf das Gemisch, und als blos die letzten Gasantheile beim Erkalten mit ihm in Contact geblieben waren. Aus einem zum Vergleich angestellten Gegenversuch ergab sich indeß, daß demohnerachtet beträchtlich viel mehr Ammoniak erzeugt werde, wenn man das Gemisch in Berührung mit der Atmosphäre erkalten lassen, als wenn hiebei, statt der atmosphärischen Luft, blos die bei der Operation erhaltene zugegeben gewesen.

Ich will hier keine weitem Schlüsse aus jenen Beobachtungen ziehen. Nach einigen Versuchen des Hrn. Berthollet, scheint es, daß der Stickstoff sehr stark an der Kohle hängt *). Der Umstand, daß das Ammoniak nach einer gewissen Zahl von Operationen nicht mehr erzeugt wird, und daß es in viel größerer Menge vorhanden ist, wenn freies Azot zugegen war, möchte wohl schon die Meinung hinlänglich widerlegen, daß bei jenen Operationen der Stickstoff erzeugt worden sey. Bevor man jedoch die Gewichte der angewandten Substanzen, auf welche es hiebei vorzüglich ankömmt, wird verglichen haben, kann über jene Frage nicht mit hinlänglicher Genauigkeit entschieden werden.

V. *Ueber Priestley's angebliche Erzeugung des Stickstoffes beim Gefrieren des Wassers.*

Die Versuche des Dr. *Priestley* über die Erzeugung des Stickstoffs beim Gefrieren des Wassers, bewogen diesen Philosophen zu dem Schlusse, daß ent-

*) M. s. die Mem. d'Arcueil. Tom. II. p. 485.

weder das Wasser fähig sey, sich in Stickstoff zu verwandeln, oder dafs es doch eine viel gröfsere Menge Stickstoff enthalte, als man gewöhnlich glaubt.

Ich habe diesen Versuch mehreremal wiederholt.

- Eine Quantität Schneewasser (ohngefähr $1\frac{1}{4}$ Kubikz.) wurde siedend gemacht und hierauf, noch heifs, durch Quecksilber hindurch, unter eine Glocke gebracht, wo es dann 16mal hintereinander abwechselnd zum Gefrieren gebracht und wieder aufgethaut wurde. Es bildete sich hierbei ein Gas, das, nach den ersten 3 oder 4maligen Gefrieren, nicht weiter merklich an Volumen zunahm, und welches, als der Versuch beendet war, ohngefähr den 50ten Theil eines Kubikz. betrug. Bei der damit angestellten Prüfung zeigte sich dann, dafs es gemeine atmosphärische Luft war.

Ich nahm hierauf von neuem 4 Kubikz. Schneewasser und liefs es 4mal in einem kegelförmigen Gefafs von Schmiede-Eisen gefrieren und wieder aufthauen. Nach dem 4ten Mal Aufthauen nahm das entbundene Gas ohngefähr den 50 Theil des Wasservolumens ein, und jenes Gas bestand aus ohngefähr $\frac{1}{10}$ Oxygen, $\frac{3}{10}$ Hydrogen *) und $\frac{6}{10}$ Stickstoff.

VI. Ueber Ammoniakbildung bei einem Versuche Kirwans,

Kirwan bemerkte, dafs Salpetergas und geschwefeltes Wasserstoffgas, wenn sie eine Zeit lang mit einander in Berührung gehalten werden, eine grofse Verminderung ihres Umfangs erleiden, und dafs das Salpetergas sich in oxydirtes Stickgas verwandle, während sich zugleich Schwefel mit einem ammonia-

*) Vergl. Bd. III. S. 290 d. J.

kalischen Geruch niederschlug. Ich habe diesen Versuch im Jahr 1800 mehrere Mal nachgemacht und ähnliche Resultate erhalten. Ich fand, daß, wenn von beiden Gasarten zu gleichen Theilen zusammen gemischt wurden, sie sich auf weniger als den 4ten Theil ihres Volumens zusammengezogen und dieses überbliebene Viertheil schien dann oxydirtes Stickgas zu seyn.

Indem ich über diese Phänomene nachdachte, bemühte ich mich bis auf den Grund derselben einzudringen. Das geschwefelte Wasserstoffgas enthält, wie dies schon aus einigen meiner früheren Versuchen folgt *), an Volumen gerade so viel Wasserstoffgas, als sein eigener ganzer Rauminhalt beträgt. Das Hydrogen verlangt aber halb so viel, als sein Volumen beträgt Sauerstoffgas, um sich mit demselben in Wasser zu verwandeln, und das Salpetergas enthält die Hälfte seines Volumens Sauerstoffgas, so daß, wenn das ganze Hydrogen dazu verwendet wird, das Sauerstoffgas des Salpetergases in sich aufzunehmen, sich bloß Stickstoff und oxydirtes Stickgas bilden würde; wenn dagegen das ganze Salpetergas zur Erzeugung des oxydirten Stickgases verwendet würde, so bliebe kein Stickstoff zur Bildung des Ammoniaks übrig. Ich mengte 5 Kubikzoll Salpetergas und eben so viel geschwefeltes Wasserstoffgas über Quecksilber zusammen, bei einem Wärmegrad von 51° Fahrenheit, und bei einem Barometerstand von 29,5 Zoll. — Zwölf Stunden vergingen, ohne daß man einige Aenderung bemerkte, alsdann aber bildete sich ein weißer Nieder-

*) S. d. J. Bd. 1. S. 479. (vergl. S. 489 u. 505.)

schlag, an den Wänden des Recipienten erschienen Tropfen von einer dunkelgelben Flüssigkeit, und zugleich verminderte sich das Volumen des Gases auffallend. Nach zweien Tagen hörte diese Abnahme des Volumens auf, und dieses blieb sich nun mehr gleich. Es waren im Ganzen nur noch 2,5 Zoll übrig, während das Barometer stand auf $30^{\circ}45$, das Thermometer auf 52° F. Das zurückgebliebene Gas bestand aus ohngefähr $\frac{1}{4}$ oxydirtem Stickgas und $\frac{1}{4}$ Wasserstoffgas. Ich stellte nun besonders einen Versuch an, um die Natur der gelben Flüssigkeit im Recipienten zu erforschen: sie war von derselben Natur als *Boyles* rauchender Salpetergeist, d. h. ammoniakalisches geschwefeltes Wasserstoffgas, aber mit einem bedeutenden Ueberschuß von Schwefel.

Hier war offenbar kein Stickstoff erzeugt worden; die etwas verwickelten Veränderungen gingen auf Bildung zweier chemischen Producte aus, wovon das eine aus Stickstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel, das andere aus einem Antheil Stickstoff und Sauerstoff zusammengesetzt war, die sich stärker verdichtet hatten.

VII. *Versuche zur unmittelbaren Zersetzung des Stickgases*

a) *mittelst Kalimetalls.*

Im Vorhergehenden habe ich blos die Resultate meiner Untersuchungen über die Erzeugung der Salpetersäure und des Ammoniaks auf verschiedenen chemischen Wegen mitgetheilt; ich will nun auch einige Versuche beschreiben, die ich zur Zersetzung des Azots durch Mittel angestellt habe, welche mir

zu gleicher Zeit auf Oxygen und auf die Basis des Stickstoffes zu wirken geeignet schienen.

Das Kalimetall sublimirt sich, wie ich schon früher zeigte, im Stickstoff, ohne diesen zu verändern, und ohne auch an sich selber irgend eine Veränderung zu erleiden. Dennoch glaubte ich, daß sich vielleicht ein anderes Resultat zeigen könnte, wenn jenes mächtige Agens, verbunden mit dem Einfluß des ungeheuren Warmegrades und der energischen Zersetzungskraft der Voltaischen Electricität, auf den Stickstoff einwirkte.

Ich richtete deshalb einen Apparat ein, in welchem das Stickgas mit Quecksilber gesperrt, und die Voltaische Säule durch Platina und Kalimetall geschlossen war *). Ohngefähr 2—5 Gran Kalimetall wurden in einer kleinen Platinaschale durch Berührung mit einem Platinadraht geschmolzen und in dem Stickgase sublimirt. Die Menge des zu diesem Versuch angewandten Stickgases betrug in der Regel ohngefähr einen Kubikzoll, die Voltaische Säule, die während des ganzen Versuchs in voller Action erhalten wurde, bestand aus tausend Plattenpaaren. Die Versuche waren sehr prächtig anzusehen. Sobald der Draht mit dem Kalimetall in Verbindung gesetzt worden, zeigte sich ein so lebhaftes Licht, daß das Auge es kaum zu ertragen vermochte; der Platinadrath wurde weißglühend; das Kalimetall in Dampfe verwandelt; und als die Entfernung zwischen

*) Tab. II. Fig. 3. ist diese Vorrichtung zur Electrification des Kalimetalls in den Gasarten abgebildet. A ist die Glasröhre; B der negative Polardraht; D die positiv-electrisirte Schale und Draht.

dem Draht und der Schale vermehrt, der electriche Funke durch die Dämpfe des Kalimetalls hindurchgelassen wurde, zeigte sich eine überaus helle Flamme, deren Länge von $\frac{1}{2}$ Zoll bis $1\frac{1}{4}$ Zoll betrug. Endlich schienen sich die Dämpfe mit der Platina zu verbinden, und diese sprühete geschmolzen in kleinen Kügelchen umher, so wie Eisen, das in Oxygengas verbrannt wird.

Bei allen Versuchen dieser Art zeigte sich eine Erzeugung von Hydrogen und bei einigen ein Verlust von Stickstoff. Hieraus hätte man vielleicht Anfangs den Schluss machen können, daß das Stickgas bei jenem Versuch zersetzt worden sey. Ich erkannte aber gar bald, daß, je weniger das Kalimetall mit einer Kruste von Kali bedeckt war, fähig Wasser und mithin Wasserstoffgas herzugeben, desto geringer auch die Quantität war, die sich von diesem Gas entband, so daß in einem Falle, wo mit der größten Vorsicht experimentirt wurde, das entbundene Hydrogen nicht einmal den 8ten Theil des Stickgasvolumens betrug und dieses letztere gar keinen merklichen Verlust erlitt.

Die größte Menge von Stickgas, die in einem jener Versuche verschwand, betrug $\frac{1}{11}$ des anfänglichen Volumens, aber zugleich war auch die Kruste von Potasche sehr bedeutend und das Volumen des erzeugten Wasserstoffgases betrug fast $\frac{1}{4}$ des Stickgasvolumens. Gewiß läßt sich es hier nicht entscheiden, ob nicht das Stickgas bei jener Operation wirklich zersetzt war, wahrscheinlicher ist es mir jedoch, daß der geringe Verlust jener Gasart einer Verbindung desselben mit dem Hydrogen im Augenblicke seiner Entwicklung zuzuschreiben war.

welche Verbindung mit dem Kalimetall sich losreißt in Gestalt eines grauen pyrophorischen Sublimats, den ich jedesmal erscheinen sah, wenn ich Kalimetall electricisirte und in Dampf verwandelte im Ammoniakgas *).

b) *mittelt Phosphorkalks.*

Phosphorkalk ist in der Regel ein Leiter der Electricität und brennt mit außerordentlich heller Flamme, wenn man ihn zwischen die Drähte einer großen Batterie bringt. Ich machte ihn, in demselben Apparat, den ich bei jenem Versuch mit dem Kalimetall angewandt hatte, weißglühend; es entwickelte sich etwas gephosphortes Wasserstoffgas, das Azot erlitt aber keine Veränderung.

b) *mittelt oxydirt salzsauren Gases **).*

Da fast alle bekannte Verbindungen des Hydrogens durch oxydirt salzsaures Gas zersetzt werden, so ließ ich durch eine weißglühend gemachte porzellanene Röhre ein Gemisch von Azot und dem eben erwähnten Gas gehen. Die erhaltenen Producte wurden in einem pneumatischen Apparat unter Wasser aufgefangen. Es zeigte sich ein kleiner Verlust

*) Vergl. d. J. B. I. 313 u. III. 339.

d. H.

**) Da diese Abhandlung früher geschrieben ist, als Davy seine neuen B. 3, S. 205 ff. übersetzten Abhandlungen über diese Gasart gab: so würde hier der Ausdruck *Halogen* an unreechter Stelle seyn, welcher bloß gewählt wurde, um im Geiste dieser neueren Untersuchungen, die indeß noch nicht als abgeschlossen zu betrachten sind, (vergl. d. J. Bd. II. 325. u. Bd. IV. 156.) sprechen zu können.

d. H.

an Stickstoff, der grössere Theil desselben erschien aber in einem sehr trüben, nebligten Zustand über dem Wasser, und da sich in dem Wasser Salp. ter-Salzsäure aufgelöst fand, kann man aus diesem Versuch nichts Gewisses auf die Zersetzung des Stickgases schließen.

VIII. *Ueber die von Davy bei einem früheren Versuch (B. 1. S. 319 d. J.) vermuthete Zersetzung des Stickgases.*

Durch alle jene Untersuchungen zusammengekommen, scheint meine Vermuthung über die Zersetzung des Stickgases bei der in eisernen Röhren vorgenommenen Destillation der olivengrünen, durch die Einwirkung des Kalimetalls auf Ammoniak erzeugten Substanz, eben nicht bestätigt zu werden.

Indem ich ernstlich über die Phänomene nachdachte, schien mir's möglich den Verlust des Stickstoffs zu erklären, auch ohne daß dabei seine Verwandlung in eine neue Substanz angenommen würde. In der That, obgleich die eisernen Röhren, deren ich mich bei diesem Versuch bediente, sorgfältig gereinigt worden, kann doch wohl noch an den nicht vollkommen polirten gelötheten Stellen ein kleiner Antheil von Oxyd haften geblieben seyn, welches bei dem Anfange der Destillation mit dem aus jener schmelzbaren Substanz entwickelten Hydrogen, Wasser bilden könnte. Dieses Wasser, das sich an dem obern Theil der Röhre condensirte, konnte dann vielleicht gegen Ende der Operation wieder thätig einwirken, die Bildung und Einsaugung eines kleinen Antheils von Ammoniak und mithin eine Verminde-

rung des Stickgases, verbunden mit Vermehrung des Verhältnisses des Hydrogens, begründen.

In Hoffnung hierüber ins Reine zu kommen, stellte ich einen Versuch mit einer Eisenröhre an, welche unmittelbar vorher durch einen Bohrer rein ausgebohrt, und dadurch an ihrer innern Fläche vollkommen gesäubert war. Es wurden bei diesem Versuch 6 Gran Kalimetall, welches in einer eisernen Schale liegend gegen 13 Kubikz. Ammoniakgas verschluckt, und dabei etwa 6 Kubikz. Wasserstoffgas hergegeben hatte, angewandt. Bei der ersten Operation wurden 13 Kubikz. Gas gebildet, welches ein Gemisch aus ohngefähr 1 Kubikz. Ammoniak 4 Kubikz. Stickgas und 8 Kubikz. Wasserstoffgas war. Das bei der 2ten Operation entbundene Gas betrug 5,6 Kubikz. und bestand aus 2,5 Hydrogen- und 1,1 Stickgas. Das reducirte Kalimetall vermochte 3,1 Kubikz. Wasserstoffgas zu erzeugen *).

*) Wir wollen diesen Versuch eben so berechnen, wie die entsprechenden B. 3. S. 338 f. dieses Journals berechnet wurden. Zersetzt wurden in diesem Versuche $13 - 1 = 12$ Kubikzoll Ammoniak, denn 1 Kubz. Ammoniak wurde unzersetzt wieder erhalten. Diese 12 Kubz. Ammoniak entwickelten bei dem Erhitzen mit Kalimetall a) 6 Kubz. Wasserstoffgas, dann in den beiden folgenden Operationen $8 + 2,5$ Kubz., im Ganzen also 16,5 Kubz. Wasserstoffgas; und b) $4 + 1,1$ Kubz. = 5,1 Stickgas. Legen wir nun des jüngern Berthollets Analyse des Ammoniaks zu Grunde, nach welcher 100 Kubz. Ammoniak durch Electricität zersetzt sich in den doppelten Raum ausdehnen, aus Hydrogen und Azot im Volumverhältnisse 3:1 bestehend: so würden die 12 Kubz. Ammoniak 24 Kubz. bleibendes Gas, bestehend aus 6 Kubz. Stickgas und 18 Kubz.

Da die eiserne Röhre bei jenen Versuchen bis zum hellen Weisglühen erhitzt und mithin sehr weich geworden war, kann wohl, zu Folge der neuen Versuche des H. Hassenfraz *) ein so ansehnlicher Verlust an Kalimetall daher entstanden seyn, daß es sich mit dem Eisen vereint hatte, und in die Substanz der Röhre eingedrungen war. Dieser Gedanke wurde

Wasserstoffgas gegeben haben, so daß also, bei obigem Versuche, an Stickgas 0,9 Kubz., an Wasserstoffgas 1,5 verloren wurde; also an Stickgas etwa $\frac{1}{8}$ des Ganzen, an Wasserstoffgas $\frac{1}{12}$ des Ganzen. — Aber wir dürfen bei so zarten Versuchen und, um den Herrn Verfasser ganz zu verstehen, keine andere Analyse des Ammoniaks zu Grunde legen, als die *Davy* selbst, nach dem jüngern *Berthollet*, unternahm (in *Gehlen's Journal* Bd. 7. S. 637 mitgetheilt) welche auch vorher *Davy* bei seinen Berechnungen (Bd. 3. S. 339 d. J.) zu Grund legte, da wie der unmittelbar folgende Abschnitt zeigt, seine Versuche mit denen *Berthollet's* nicht ganz genau zusammenstimmten. Diesen gemäß geben 60 Kubikzoll Ammoniak durch elektrische Schläge zersetzt, nur 108 Kubz. bleibendes Gas, bestehend aus 80 Kz. Wasserstoffgas und 28 Kz. Stickgas. Da nun $60 : 108 = 12 : 21,6$, so würden sonach jene 12 Kz. Ammoniak nur 21,6 Kubikz. bleibendes Gas gegeben haben, und da $108 : 28 = 21,6 : 5,6$ so sind in diesen 21,6 Kz. permanenten Gases 5,6 Kz. Stickgas und also $21,6 - 5,6 = 16$ Kz. Wasserstoffgas enthalten. Sonach gingen also auch in obigem so genauen Versuche 0,5 Kz. Stickgas verloren und dafür wurden 0,5 Wasserstoffgas mehr erhalten; eine Erscheinung, auf welche *Davy* schon in dem ersten Abschnitte dieser Abhandlung s. d. J. B. 3. S. 343, mit Beziehung zugleich auf das hier Mitgetheilte, aufmerksam macht.

d. H.

*) M. s. das Journ. des Mines, Avril 1808. S. 275.

durch ein ähnliches Experiment bestätigt, wo die Eisenröhre auch bis zum Weißglühen erhitzt und nach dem Erkalten zerbrochen wurde. Es zeigte sich nämlich an ihrer innern Fläche eine äußerst dünne, vielleicht kaum einen Gran an Gewicht betragende Lage von Potasche und aus den Stücken der Röhre, die ich in einem Recipienten unter Wasser gebracht hatte, entwickelten sich in 2 Tagen gegen 2,3 Kubikzoll Wasserstoffgas.

In den im letzten Band der phil. Transaction S. 53 beschriebenen Versuchen zeigte sich ein Verlust an Stickgas und ein Entstehen von Wasserstoffgas, in einem Falle, wo das Residuum einer Portion jener öfter erwähnten schmelzbaren Substanz, das einer schwachen Rothglühhitze ausgesetzt gewesen war, aus einem *Platinarch* *) destillirt wurde. In diesem Falle war jedoch jenes Residuum mit Naphtha zuvor bedeckt; es war mithin möglich, daß sich durch das Hydrogen derselben das Ammoniak wieder erzeugt und damit verbunden hatte, während auch ein Theil des erwähnten Hydrogens aus der Zersetzung dieser Flüssigkeit gekommen war; denn in mehreren Versuchen, wo jene schmelzbare Substanz ganz verbrannt wurde, zeigte sich kein Verlust an Stickgas.

In dem S. 451 erwähnten Falle, wo die schmelzbare Substanz mit einer neuen Quantität von Kalimetall destillirt wurde, konnte ein beträchtlicher Ueberschuß an Hydrogen und der Mangel an Stickgas von dem größeren Grad der Feuchtigkeit her-

*) Vergl. d. J. B. I. S. 328 u. B. III. S. 343.

rühren, welche die schmelzbare Substanz in dem Augenblicke, wo sie in die Schale geschüttet wurde, aus der Luft konnte an sich gezogen haben, wie von Feuchtigkeit an der Kalikruste, die sich immer auf dem Kalimetall bei dem Zutritt der Luft bildet.

Es sind dies die stärksten Einwürfe, welche ich gegen eine Erklärung jener Phänomene aus der Zersetzung des Stickstoffes zu machen wüßte; dennoch mag ich sie, in einer so dunklen und verwickelten Sache, nicht als entscheidend betrachten und auch die entgegengesetzte Meinung ließe sich leichttheidigen.

Obgleich ich nun der Königlichen Societät schon so zahlreiche Versuche über die Zersetzung des Ammoniaks mitgetheilt habe, stehe ich dennoch nicht an, hier auch noch einige andere zu dem nämlichen Endzweck, unter neuen Rücksichten, unternommene Versuche zu beschreiben.

IX. *Ueber den vermutheten Sauerstoffgehalt des Ammoniaks und die metallische Basis desselben.*

Aus dem Verlust an Gewicht, welcher bei einer Analyse des Ammoniaks durch die Electricität Statt findet, habe ich geschlossen: daß wahrscheinlich bei dieser Operation Wasser oder Sauerstoffgas abgeschieden worden; doch weiß ich wohl, daß sich gegen jene Erklärung mancherlei einwenden läßt *).

*) Vergl. Gehlens Journ. d. Ch. Ph. u. Miner. B. 7. S. 184 u. 638.

Die Erfahrung, daß man aus dem Ammoniak ein Amalgam erhält, woraus das flüchtige Alkali, wahrscheinlich durch Oxydation wieder hergestellt wird, bestätigt die Annahme, daß Sauerstoff in diesem Alkali enthalten sey, und erregt zugleich die Vermuthung, daß eine von den beiden, durch die Electricität geschiednen, Gasarten oder vielleicht beide ein Metalloxyd enthalten; und so ließen sich wohl auch die Phänomene bei Destillation der schmelzbaren, aus Kalimetall und Ammoniak gebildeten Substanz, der von mir gemachten Einwendungen ungeachtet, erklären.

Ich habe eine Menge von Versuchen über die Zersetzung bedeutender Mengen von Ammoniak durch Galvanismus und gemeine Electricität angestellt. Ich bediente mich dabei des am Ende dieses Heftes, Tab. II. F. 4. abgebildeten Apparats, in welchem das Ammoniakgas blos mit Glas und den zuleitenden Metallen in Berührung kam. Das Ammoniakgas wurde durch einen von Luft gereinigten Hahn eingelassen, in einen Ballon der dadurch von Luft gereinigt war, daß man ihn 2—3mal mit Ammoniakgas gefüllt und dann unter der Luftpumpe ausgepumpt hatte. Das Gas war demnach ganz rein. Die Zersetzung desselben geschah, ohne daß die elastische Substanz ihr Volumen verändern konnte, und der Apparat war so eingerichtet, daß man das Gas der Einwirkung eines kühlenden Gemisches aussetzen, und es vor und nach dem Versuch wiegen konnte.

Ich suchte das Gas während des Prozesses der Zersetzung aus dem Grunde bei einerlei Volumen zu erhalten, damit die etwa bei der Operation entste-

hende geringe Menge von Wasserdampf sich verdichten könne, weil, wenn jene Zersetzung unter dem gewöhnlichen Drucke ohne diese Vorkehrung unternommen worden wäre, nach der Theorie der mechanischen Vertheilung der Dämpfe im Gas, doppelt so viel Wasserdampf in dem Wasserstoff- und Stickgas würde aufgenommen worden seyn, als in das Ammoniakgas.

Niemals zeigte sich in dieser Vorrichtung ein Verlust an Gewicht, niemals schlug sich, während oder nach dem Electrisiren, einige Flüssigkeit nieder; die Drähte aber liefen über ihrer ganzen Oberfläche an, und in dem einen Falle, wo ich mich der Drähte von Kupfer bediente, setzte sich auf denselben ein wenig von olivenfarbiger Substanz an, deren Gewicht jedoch fast unmerklich war, obgleich fast 8 Kubikzoll Ammoniakgas waren zersetzt worden. Sogar die Anwendung einer erkältenden, aus Eis und salzsau-rem Kalk bestehenden, Mischung, wodurch die Temperatur auf 15 F. herabgesetzt wurde, brachte nur eine sehr geringe Vermehrung der hygrometrischen Feuchtigkeit hervor.

Bei fünf Operationen nahm das Gas gleichförmig von 100 auf 185 zu, und das Hydrogen und Azot fanden sich, nach der angestellten Berechnung, in dem Verhältnisse von 73, 74 zu 27, 26. Bei allen diesen Bestimmungen wurden erst die gehörigen Correctionen angebracht und alle früher auseinander gesetzte *) Vorsichtsregeln beobachtet.

Setzt man hier bei dem Ammoniak, Hydrogen und Azot die gewöhnliche Annahme des specifischen

*) Philos. Transact. 1809. S. 459. (Vergl. Gehlens Journ. a. a. O.)

Gewichtes voraus, so scheinen jene neuen Versuche eine Bestätigung der von mir in der Bakerschen Vorlesung auf 1807 *) vorgetragenen Schlüsse. Da aber die abgeschiedenen Mengen der Feuchtigkeit und des Oxygens nicht über $\frac{1}{11}$ oder $\frac{1}{12}$ des Gewichts des Ammoniaks betrugen, entschloß ich mich, einmal, so genau als meines Wissens bisher noch niemals geschehen, das specifische Gewicht der Gasarten, auf welche es hier am meisten ankömmt, im trocknen Zustand zu untersuchen, wobei ich mich der äußerst feinen, dem königlichen Institut angehörigen Wage bediente.

Nachdem ich demnach das Stickgas, Wasserstoffgas und Ammoniak durch langes Stehen über Kali gereinigt und sie sorgfältig gewogen hatte, fand sich das relative Gewicht dieser Gasarten bei einem Luftdruck von 30,5 Zoll Barometerstand und einem Warmegrad von 51° Fahrenheit:

für 100 Kubikzoll Azot	29,8 Gran
— — — — Hydrogen	2,27
— — — — Ammoniak	18,4 **).

*) Welche in Gehlens Journ. d. Ch. Ph. u. M. Bd. 7. Seite 595 f. übersetzt ist; s. hier S. 637. d: II.

**) Herr Berthollet der jüngere prüft in einer im 2ten Band der Memoires d'Arcueil befindlichen Abhandlung über die Zersetzung des Ammoniaks meine Idee, daß sich Sauerstoff bei jener Operation abscheide. Er setzt voraus, daß ich die Menge des abgesonderten Gases zu 20 auf 100 anschlage, und widerlegt zugleich einige Versuche über das Verbrennen der Kohle und des Eisens im Ammoniak, die er mir unterzuschreiben beliebt. Seine Gründe und That-sachen scheinen mir vollkommen richtig, aber da ich mir

Legt man nun diese Bestimmungen bei der weitem Rechnung zu Grunde, so findet man bei der Zersetzung des Ammoniaks, selbst wenn man das möglichst größte Verhältniß der entbundenen Gasarten annimmt, einen Verlust von $\frac{1}{8}$ *) und nimmt

niemals in den Sinn kommen lassen, daß in dem erwähnten Versuche die Menge des abgeschiedenen Oxygens sich wie 20 zu 100 verhalte, niemals an ein Verbrennen der Kohle und des Eisens gedacht, auch niemals irgend etwas, das auf eine solche Meinung hingedeutet werden könne, bekannt gemacht habe, so will ich mich hier auf diesen Theil seiner Abhandlung nicht weiter einlassen. Bei dergleichen Versuchen dieses talentvollen Chemikers über die directe Zerlegung des Ammoniaks, erscheint nirgends ein Mangel an Sorgfalt und Genauigkeit, außer etwa darin: daß er das Quecksilber nicht ausgekocht hatte, ein Umstand, welcher ihn denn auch die Zunahme des Volumens zu hoch anschlagen ließ. Uebrigens war bei allen delicates Versuchen der Art, eher ein Verlust als eine Vermehrung des Gewichts zu erwarten. Es kann wohl seyn, daß das Volumen aufs Doppelte anwächst und daß sich das Azot zum Hydrogen wie 1 zu 3 verhält, aber dies ist weder durch die zahlreichen Versuche des Hrn. Henry noch durch meine eigenen erwiesen, sondern ist eine von jenen hypothetischen Voraussetzungen, die man nicht als ausgemachte Wahrheit betrachten darf.

Davy.

*) Hundert Theile Ammoniak sollten, nimmt man die Zunahme des Volumens auf 185 an, 136,9 Hydrogen, an Gewicht 3,1 Gran und 48,1 Azot, an Gewicht 14,33 Gran geben. Es fände sich dann ein Gewichtsverlust (da $3,1 + 14,33 = 17,4$) von $18,4 - 17,4 = 1$. Setzt man dagegen die Zunahme des Volumens bloß auf 180, so erhält man 133 Hydrogen, welche 3,01 Gran wögen und 47 Azot, welches 14 Gran wöge und der Gewichtsverlust betrüge dann $18,4 - 17 = 1,4$ Gr.

Davy.

man das möglichst kleinste, so beträgt dieser Verlust fast $\frac{1}{3}$.

Es stimmt dies mit den Resultaten meiner früheren Versuche, so wie mit denen des Dr. Henry, überein.

Nach den neueren chemischen Entdeckungen, aus denen hervorgeht, von welchem ungemeinen Einfluß ein überaus geringer Zusatz oder Abzug einer andern Substanz auf die Beschaffenheit und Verhältnisse der Körper seyn können, dürfen wir nur mit äußerster Behutsamkeit über die Natur des Zersetzungsprocesses des Ammoniaks durch die Electricität urtheilen.

Es kann seyn, daß die kleine Menge Oxygen, die sich abgeschieden zu haben scheint, nicht zufällig entstanden, sondern wirklich ein Resultat der Zersetzung sey, und wenn das Hydrogen und das Azot zwei Oxyde einer und derselben Grundlage sind, so erklärte sich aus der Möglichkeit, daß sich bei den verschiedenen Operationen eine verschiedene Menge von Wasser erzeugt hätte, die in einigen Fällen bemerkte Verschiedenheit des gegenseitigen Verhältnisses dieser Gasarten. Nehmen wir indeß alles zusammen, so erscheint dennoch in dieser Sache die Annahme am wahrscheinlichsten, daß das Ammoniak durch die Electricität bloß in Hydrogen und Azot zersetzt werde, und der Gewichtsverlust nicht größer sey, als man bei einem Versuch von so feiner Art erwarten darf.

Wenn aber, wird man mich fragen, das Ammoniak bloß im Hydrogen und Azot zerlegt wird, von was für Natur ist dann die im Ammoniakamalgam befindliche Substanz? Ist es die metallische Basis des

flüchtigen Alkali? Diese Fragen sind aufs innigste mit dem allgemeinen System der Chemie verwebt, und ich zweifle, daß sie mit den Instrumenten, die uns jetzt bei unsern Experimenten zu Gebote stehen, so leicht aufzulösen seyn möchten *).

X. Ueber das Ammoniumamalgam **).

In meinem ersten Bericht über das Ammoniumamalgam habe ich angenommen, daß unter allen den gewöhnlichen Umständen seiner Erzeugung noch immer eine hinreichende Menge Wassers an ihm haften bleibe, - um das Metall zu oxydiren und das Ammoniak wieder herzustellen.

Ich habe daher, jedoch ohne Erfolg, verschiedene Mittel versucht, um das Ammoniumamalgam in völlig trockenem Zustande zu gewinnen. Es will sich weder das Kalium - oder Natronium - oder Baryumamalgam in dasselbe umbilden bei Behandlung mit Ammoniak, und wenn man diese Amalgame mit salzaurem Ammoniak erhitzt, so wird, wofern dieses Salz nicht feucht war, das Alkali nicht metallisirt.

*) Indefs hat wenigstens *Richters* Scharfsinn schon früher einen neuen Weg in Erforschung der Natur verfolgt, auf welchem *Berzelius*, mit so viel Geist als Einsicht und Beharrlichkeit fortwandelnd, das Interessanteste, was bisher zum Beweise des Sauerstoffes im Ammoniak (oder vielmehr in einer seiner Grundlagen, dem Stickstoffe) gesagt und gedacht wurde, im 2. B. S. 310 u. 323 ff. dieses Journals mittheilte.

d. II.

*) Vergl. die früheren Mittheilungen *Davy's* in *Gehleus Journ. d. Ch. Ph. u. M. B.* 9. S. 507 und die aus dem vor. Jahrgange d. J. hieher gehörigen im Register unter Ammoniumamalgam angeführten Stellen.

d. II.

Ich habe durch verschiedene Metallamalgame, z. B. durch die des Goldes, Silbers, Zinks, durch das flüssige Amalgam von Wismuth und Blei, die ich negativ electricisirte, auf das Ammoniak zu wirken gesucht, aber in allen diesen Fällen war die Wirkung geringer, als wenn man Quecksilber allein anwandte.

Ich setzte das Quecksilber in einer verschlossenen Röhre einer Kälte von -20° Fahr. aus, wodurch mir es gelang ein Amalgam zu erhalten, welches viel fester war als das gewöhnliche; dennoch wurde es fast eben so geschwind zersetzt als dieses, aber es gab eine weit grössere Menge von gasartiger Materie und einmal betrug diese fast 6mal so viel als sein Volumen.

Das feste Amalgam, aus Kalimetall, Quecksilber und Ammonium gebildet, ist meiner Meinung nach am meisten von anklebender Feuchtigkeit frei. Dieses Amalgam zersetzt sich, wie ich in meiner vorhergehenden Abhandlung gezeigt habe, äusserst langsam selbst in Berührung mit Wasser, und wenn man es recht sorgfältig mit Fliesspapier abgetrocknet hat, erträgt es, ohne sich zu verändern, einen bedeutenden Grad von Hitze. Seit kurzem habe ich, jedoch ohne Erfolg, versucht, das Ammonium daraus durch Destillation zu erhalten. Wenn man das Amalgam in einer Röhre von grünem Glas, die mit Hydrogen gefüllt ist, stark erhitzt, so zeigt sich stets eine theilweise Wiederherstellung des Ammoniaks, und ausserdem noch eine Erzeugung von $\frac{5}{18}$ bis $\frac{6}{10}$ Wasserstoffgas.

Da es ganz unmöglich scheint, ein Amalgam in Hinsicht der anklebenden Feuchtigkeit in ganz gleichförmigem Zustand zu erhalten, so ist es schwer ge-

nau zu bestimmen, in welchem Verhältniß sich Hydrogen und Ammoniak daraus erzeugen würden, wenn blos so viel Wasser zugegen wäre, als hinreichte die Basis zu oxydiren. Indefs lassen mich die genauesten Versuche, die ich hierüber angestellt habe, schliessen, daß dies im Verhältniß von 1:2 geschehen würde. Jenes Verhältniß ist nie geringer, sobald man die nöthigen Vorsichtsmaasregeln beobachtet hat, wohl aber ist es öfters gröfser, wenn man dies unterlassen hat. Nimmt man jenes Verhältniß als genau an, so folgt daraus, daß das Ammoniak (vorausgesetzt es sey ein Oxyd) gegen $\frac{48}{100}$ Oxygen *) enthalten müsse, was, wie wir später sehen werden, sehr gut mit dem Grad der Anziehung dieses Alkalis gegen die Säuren im Verhältniß zu der Anziehung der andern salzfähigen Basen übereinstimmt **).

*) Vergl. die in der Note S. 337 angeführte Abhandlung von *Berzelius*. d. H.

**) Das Hydrogen und Ammoniak scheiden sich ohngefähr in jenem Verhältniß selbst in der atmosphärischen Luft aus dem Amalgam ab und bei einem meiner letzten Versuche schien es nicht, als ob dabei Oxygen aus der Atmosphäre eingesaugt worden sey. Es spricht dies sehr für die antiphlogistische Ansicht der Metallisirung des flüchtigen Alkalis; denn wollte man annehmen, daß das Hydrogen aus dem Quecksilber enthunden werde, nicht aus der Zersetzung des dem Amalgam anklebenden Wassers entstehe, so müßte dieses, in dem Entwicklungszustande, das Oxygen schnell an sich reißen. Bei meinen ersten Versuchen mit diesem Amalgam, zog ich aus dem Umstand, daß sich die Luft, in der es gestanden, mit Salpetergas weniger als vorher verminderte, den ganz natürlichen Schluß, daß Oxygen absorbirt worden sey, es konnte aber jener Unter-

Nimmt man das Hydrogen als einen einfachen Körper, das Azot als Oxyd an, so muß dißes, nach der früher aufgestellten Hypothese, gegen 0,48 Oxygen und 0,54 der oxydirbaren Grundlage enthalten, will man dagegen lieber die Meinung gelten lassen, daß das Hydrogen und das Azot Oxyde einer und derselben metallischen Grundlage sind, so muß man den Antheil des Oxygens im Azot geringer annehmen.

Es sind dißs die wahrscheinlichsten Vermuthungen, die man nach dem antiphlogistischen System über die Natur der metallischen Substanzen aufstellen kann. Betrachtet man aber jene Thatsachen bloß in Beziehung auf das Ammoniak, und unabhängig von den andern allgemein gültigen Erscheinungen in der chemischen Wissenschaft, so wird man sie vielleicht viel leichter dadurch erklären können, daß man annimmt, das Azot sey eine Basis, welche, wenn sie sich in einem gewissen geringern Verhältniß mit dem Hydrogen verbindet, alkalisch wird und dagegen metallisch, wenn dißs in einem größern Verhältniß geschieht.

Es hängt von dieser Erörterung die Beantwortung der Frage ab, wie viel die im Ammoniumamalgam dem Quecksilber beigemischte fremde Materie betrage? denn nach der phlogistischen Hypothese muß dieser Zusatz fast doppelt so viel betragen,

schied gar wohl, wenigstens zum Theil, von einer Hydrogen-Einmischung herrühren. Ob aber das Amalgam in gewissen Fällen wirklich Oxygengas verschlucke oder nicht? das ist eine Frage, die noch weiter untersucht werden muß.

Davy.

als nach der Hypothese der Desoxygenation. In der letzten Bakerschen Vorlesung *) habe ich dieses Verhältniß auf ein $11\frac{1}{1000}$ geschätzt, was wohl die möglichst geringste Annahme ist, wobei vorausgesetzt wird, daß das Quecksilber nur anderthalbmal so viel als sein Volumen beträgt, an Ammoniak hergab. Nimmt man dagegen das S. 358. angegebene Verhältniß, als das Maximum, das ich erhalten habe, so müßte das Amalgam, nach dem antiphlogistischen System, ohngefähr $1\frac{1}{1000}$ und nach dem phlogistischen etwa $\frac{1}{900}$ jener neuen Materie enthalten.

Ich werde später noch einmal Gelegenheit finden, auf diese Ideen zurückzukommen und tiefer in dieselben einzugehen; gegenwärtig beschliesse ich diesen Abschnitt mit der Bemerkung, daß, wenn auch die Untersuchungen über die Zerlegung und Zusammensetzung des Azots, welche einen so großen Theil dieser Abhandlung ausfüllen, in Hinsicht auf ihren Hauptzweck, fruchtlos waren, sie dennoch manche nützliche Anwendung zulassen werden.

Es ist mir nicht unwahrscheinlich, daß man aus dem Verfahren, Wasserdampf über glühendes Braunsteinoxyd zu treiben, bei der Gewinnung der Salpetersäure Nutzen ziehen werde, und ich zweifle nicht daran, daß man, in Ländern, wo die Brennmaterialien wohlfeil sind, das Glühen der Kohle mit Potasche, auf welche man dann Wasser einwirken läßt, mit Vortheil auf Bereitung des flüchtigen Alkalis anwenden können.

*) S. d. J. Bd. II. S. 47.

*Vermischte
chemische Bemerkungen
über*

*den Sauerstoffgehalt des Ammoniak, über Zer-
legung des Schwerspathes und über hydro-
thionsauren Kalk,*

VOM
Professor DÖBEREINER, in Jena.

I.

Ich habe an mehreren Stellen in meinem Lehrbuche der Chemie den Satz aufgestellt:

„dass brennbare Körper sich nur mit brennbaren, und sauerstoffhaltige (oxydirte) sich nur mit sauerstoffhaltigen (oxydirten oder gesäuerten) Körpern, nicht aber ein brennbarer (sauerstoff-leerer) Körper mit einem sauerstoffhaltigen (oxydirten oder gesäuerten) verbinden könne

und hierauf die Behauptung gegründet:

„dass das Ammoniak, welches sich mit Oxyden und Säuren verbindet, und das Schwefelwasserstoffgas, welches sich mit den Alkalimetalloxyden und mehreren Metalloxyden mischt, Sauerstoff enthalten müssen,

und ich freue mich, diese Behauptung, und somit auch die Wahrheit des obigen Satzes, durch die neue-

sten Versuche eines Berzelius und Davy bestätigt zu sehen. Zwar gelang es diesen ausgezeichneten Naturforschern, so wenig wie den französischen Chemikern, den Sauerstoff im Ammoniak durch Zerlegung des letztern darzuthun; allein wenn man bedenkt, daß die zusammengesetzte Grundlage des Ammoniaks aus Stoffen besteht, die so wie sie bestimmt werden, sich von einander zu trennen, sogleich die Luftform annehmen, und daß jede Luftart zu ihrem Bestehen (oder zu ihrem Gebundenbleiben an den Erdkörper und dessen Dunstkreis) eine Portion Wasser bedürfe, so wird man bald einsehen, daß der Sauerstoff des Ammoniums nicht darzuthun ist, weil er während der Zerlegung des Ammoniums dazu verwandt wird, mit einer Portion Wasserstoff das für den Stickstoff und den übrigen Wasserstoff (des Ammoniums) erforderliche Gaswasser zu bilden. Diese Ansicht ist zwar verschieden von der, welche Berzelius über die Natur des Radicals des Ammoniums aufgestellt hat, und vielleicht alchemisch, aber sie wird neben dieser einen Platz einnehmen dürfen, insoferne, als die Rede von Stoffen ist, die wir noch gar nicht kennen, und von denen vielleicht bald erwiesen werden möchte, daß sie alle nichts anderes, als durch feinere (strahlende) Potenzen modificirtes Wasser sind — Wasser, woraus allein sich unter Begünstigung und Wirkung des Lichtes (welches wieder andere Naturkräfte — Electricität, Magnetismus — u. s. w. hiezu hervorrufen könnte) alle organische und anorganische Natur gebildet hat, und sich täglich vor unsern Augen fortbildet. Belauschen wir nur die Natur in ihrem Schaffen und wir sehen, daß sie nur das Wasser, das gasige Wasser (die Luft)

344 Döbereiner über Zerleg. des Schwersp.

und Licht gebraucht; um Moose und Thierchen (in dem reinsten Wasser) zu erzeugen, Samen keimen, und aus diesen Stengel Blätter, Blüthe und Früchte hervorgehen zu lassen; die, wenn wir sie einer chemischen Zerlegung unterwerfen, uns wieder Sauerstoff, Kohle, Wasserstoff, Schwefel, oxydirtes Kalium, oxydirtes Eisen, oxydirtes Calcium, Kiesel u. s. w. finden lassen; und alle diese Dinge, die nach Jahrtausenden wieder ganz andere Gestalten annehmen können, sind aus Wasser hervorgegangen.

II.

Es ist mir gelungen, den Schwerspath auf eine sehr leichte und ökonomische Art zu zerlegen. Ich vermengte 2 Pfund desselben mit 1 Pfund schwefelsaurem Kali und 6 Unzen Kohlenpulver, und brachte dieses Gemeng in einem Schmelztiegel unter einer Kohlendecke in glühenden Fluß. Die gutgeflossene und erkaltete Masse, die leberfarbig aussah, löste ich durch Kochen in 12 — 14 Pfund Wasser auf, filtrirte die Auflösung, und ließ diese in einem bedeckten Gefäße erkalten. Nach 24 Stunden fand ich den Boden des Gefäßes mit weißen tafelförmigen Krystallen bedeckt, deren Gewicht $1 \frac{1}{2}$ Pfund betrug, und die reiner schwefelwasserstoffiger Baryt waren. Aus der abgegossenen Flüssigkeit ließ sich durch kohlen-saures Kali noch eine bedeutende Menge kohlen-saurer Baryt, dessen Gewicht ich aber nicht bestimmen konnte, weil er mir verloren ging, und hierauf durch verdünnte Schwefelsäure $5 \frac{1}{2}$ Unze Schwefelmilch ausscheiden. Den erhaltenen schwefelwasserstoffigen Baryt bewahre ich unter Weingeist auf, um ihn auf reinen Baryt und Barytsalze zu benutzen. Es waren also hier

im einem Prozeß schwefelwasserstoffiger Baryt und Schwefelkali gebildet worden, welches letztere mehr Schwefel enthielt, als das schwefelsaure Kali, wenn dieses für sich mit Kohle zersetzt wird, darreicht, weil es dem Schwefelbaryt seinen Schwefel entzogen und ihn nur den Schwefelwassersstoff, der vielleicht auch von Baryt stärker als vom Kali angezogen wird, überlassen hatte.

III.

Der schwefelwasserstoffige Schwefelkalk (die durch Kochen mit Wasser bewirkte Auflösung des Schwefels in Kalk) wird durch schwefelsaures Kali zerlegt; es entsteht schwefelsaurer Kalk, welcher zu Boden fällt (wenn nicht übermächtig viel Wasser vorhanden ist) und schwefelwasserstoffiges Schwefelkali, das aufgelöst bleibt. Es wird sich von dieser That-
sache eine nützliche Anwendung in der Technik und Pharmacie machen lassen, da sie das Verfahren lehrt, wie das Schwefelkali zur Darstellung der Schwefelmilch u. s. w. auf die wohlfeilste Art gewonnen werden kann.

Blausäure in Baumrinden,

beobachtet vom Apotheker

G. W. BERGEMAN in Berlin:

(Aus einem Schreiben vom 1ten März an den Akademiker
Gehlen.)

— Ich habe im vergangenen Herbst die Rinde des Vogelkirschenbaums (*Prunus Padus*) untersucht und darin unter andern eine große Menge *Blausäure* gefunden. Das über diese Rinde abgezogene Wasser, (nach der Vorschrift der Preuss. Pharmacopoe für das Kirschlorbeerblätter-Wasser,) riecht eben so stark, wie letzteres; auch erhält man ein ätherisches Oel, das dem Anschein nach dem aus Kirschlorbeerblättern und bittern Mandeln gleich ist. Das destillierte Wasser wirkt auf verschiedene Thiere eben so tödtlich, wie das von Kirschlorbeerblättern; so starb ein mittelmässig großer Hund vom 1 Loth desselben in 10 Minuten; ein anderer aber, ein Pudel, starb erst in $\frac{1}{2}$ Stunde von 3 Loth. Vom Oel erhielt ich zu wenig, um damit Veruche anstellen zu können; ich werde aber das kommende Frühjahr dazu benutzen *). Hr. Hofrath Dr. Bremer hat mit dem abgezogenen Wasser, dem Aufguss und dem Pulver der Rinde, glückliche Erfolge bei Gichtkranken, und in andern Fällen bewirkt. —

*) Es würde verdienstlich seyn, wenn Hr. B. die Rinde in verschiedenen Zeitpunkten der Vegetation auf Vorhandenseyn und Grösse des Blausäuregehaltes prüfen mögte.

A u s z u g
des
meteorologischen Tagebuchs

zu
S t . E m m e r a n

in
Regensburg.

December, 1811.

Mo-
nats-
Tag.

Barometer.

Stunde.	Maximum.	Stunde.	Minimum.	Medium.
1. 10 F.	27'' 5''', 52	10 A.	27'' 4''', 55	27'' 5''', 10
2. 4 F.	27 3, 28	10 A.	27 0, 40	27 1, 72
3. 4 ½ A.	27 2, 88	2 F.	27 0, 08	27 2, 03
4. 1 F.	27 2, 04	10 A.	26 9, 86	26 11, 53
5. 4 F.	26 8, 84	4 A.	26 7, 81	26 8, 26
6. 9 A.	27 1, 91	5 F.	26 9, 19	26 11, 57
7. 11 F.	27 3, 45	3 F.	27 2, 65	27 2, 97
8. 4 F.	27 2, 52	10 ½ A.	27 0, 41	27 1, 57
9. 5 ½ F.	26 11, 43	3 ½ A.	26 10, 85	26 10, 50
10. 9 A.	26 9, 84	7 F.	26 9, 37	26 9, 40
11. 10 ½ A.	27 0, 63	3 F.	26 10, 30	26 11, 20
12. 10 ½ A.	27 2, 82	4 F.	27 1, 52	27 2, 29
13. 5 F.	27 2, 18	9 A.	27 0, 91	27 1, 60
14. 2 F.	27 0, 18	8 A.	26 7, 82	26 9, 61
15. 10 A.	27 1, 31	4 F.	26 9, 66	27 0, 10
16. 3 A.	27 0, 89	11 A.	26 6, 72	26 9, 29
17. 10 A.	26 7, 91	3 F.	26 5, 07	26 6, 46
18. 10 A.	27 1, 51	4 ½ F.	26 8, 91	26 11, 13
19. 10 F.	27 2, 70	9 ½ A.	27 2, 08	27 2, 38
20. 4 F.	27 1, 86	10 A.	27 1, 41	27 1, 52
21. 11 F.	27 1, 57	10 ½ A.	27 0, 10	27 0, 81
22. 10 A.	27 0, 31	8 F.	26 10, 84	26 11, 59
23. 12 Mitt.	27 1, 08	10 A.	26 11, 34	27 0, 51
24. 9 A.	27 1, 58	3 ½ F.	26 10, 44	27 0, 40
25. 10 A.	27 2, 08	4 F.	26 11, 85	27 1, 96
26. 4 F.	27 1, 50	9 ½ A.	26 11, 43	27 0, 63
27. 4 F.	26 9, 40	11 A.	26 4, 73	26 6, 56
28. 3 F.	26 5, 05	3 A.	26 3, 00	26 3, 59
29. 9 ½ A.	26 9, 37	5 F.	26 4, 47	26 7, 33
30. 10 A.	27 0, 38	3 F.	26 10, 21	26 11, 35
31. 10 A.	27 2, 01	4 ½ F.	27 0, 67	27 1, 24
Im ganz. Mon.	den 1ten. F.	27 5, 52	den 28ten. A.	26 3, 00
				26 11, 56

<i>n d e.</i>	<i>Thermometer.</i>			<i>Hygrometer.</i>		
Nachm.	Maxim.	Minim.	Medium.	Ma- xim.	Mi- nim.	Me- dium.
SO.	+ 1,8	+ 0,2	+ 0,82	549	452	497,7
SO.	1,4	— 0,6	0,06	585	485	534,1
SW.	3,6	— 0,6	1,51	670	485	587,6
OSO.	2,5	— 1,7	0,15	610	541	576,2
SO.	2,2	— 1,0	0,99	633	512	586,7
NW.	1,7	— 2,0	0,21	639	529	586,4
SW. O.	1,3	— 5,2	— 1,76	705	597	639,8
O.	— 1,0	— 7,2	— 4,84	674	581	619,8
OSO.	0,0	— 7,5	— 3,73	659	565	610,2
O.	1,5	— 4,8	— 1,90	685	556	619,3
NO.	— 0,4	— 5,3	— 2,90	663	560	603,8
SO.	— 1,4	— 3,7	— 2,50	524	445	489,0
O.	— 0,5	— 5,3	— 2,21	591	432	532,1
O.	1,3	— 0,3	0,60	515	468	506,1
NW.	2,5	+ 0,9	1,36	642	510	587,4
SW.	1,6	— 1,2	0,26	684	569	619,8
W.	2,8	— 0,9	1,10	630	544	589,9
WNW.	2,7	+ 0,9	1,66	599	565	584,0
OSO.	1,8	— 0,8	0,87	605	528	570,5
OSO.	3,2	— 1,2	1,02	598	501	538,1
O.	2,3	— 4,5	— 0,56	625	510	578,2
W.	2,3	— 0,4	1,25	602	546	568,8
W.	0,5	— 0,3	0,03	608	550	591,1
WNW.	3,7	+ 1,7	2,53	716	542	641,6
NW.	2,1	— 3,3	0,01	634	536	606,5
WSW.	1,0	— 4,3	— 1,76	659	600	630,3
OSO.	— 1,4	— 4,8	— 2,70	634	535	599,1
O.	+ 0,8	— 1,8	— 0,29	570	511	552,0
NW.	— 1,4	— 3,0	— 2,11	657	535	624,8
NW.	— 1,2	— 7,0	— 4,41	660	599	621,3
NW.	— 2,2	— 7,5	— 5,62	666	585	632,0
—	+ 3,7	— 7,5	— 0,73	716	432	584,65

Witterung.

Summar.
Uebers
der
Witterung

	Formittag.	Nachmittag.	Nachts.	
1.	Trüb. Nebel.	Trüb. Nebel.	Trüb. Wind.	Heitere Tag
2.	Trüb. Wind.	Trüb.	Trüb. Nebel.	Schöne Tag
3.	Trüb. Wind.	Vermischt.	Vermischt.	Vermischte
4.	Trüb.	Trüb.	Vermischt.	Trübe Tage
5.	Trüb.	Trüb. Regen.	Trüb.	Tage mit Sc
6.	Trüb. Schnee.	Vermischt.	Trüb.	Tage mit Re
7.	Trüb.	Schön.	Heiter.	Tage mit N
8.	Schön.	Heiter.	Heiter.	Windige Ta
9.	Heiter.	Schön.	Heiter. Verm.	Heitere Nac
10.	Vermischt.	Schön.	Heiter.	Schöne Nac
11.	Schön.	Vermischt.	Verm. Nebel.	Verm. Nac
12.	Trüb. Nebel.	Trüb. Nebel.	Trüb. Nebel.	Trübe Nac
13.	Trüb. Nebel.	Vermischt.	Trüb.	Nächtemit
14.	Trüb. Nebel.	Nebel. Regen.	Trüb. Regen.	Nächte mit
15.	Trüb. Wind.	Trüb. Wind.	Trüb.	Nächte mit
16.	Vermischt.	Trüb. Schnee.	Heiter. Trüb.	Nächte mit
17.	Trüb. Schnee.	Trüb.	Trüb.	Nächte mit
18.	Trüb. Schnee.	Trüb. Regen.	Regen. Verm.	Betrag des
19.	Vermischt.	Regen. Schnee.	Trüb.	u. Schnees
20.	Trüb.	Vermischt.	Heiter.	Herrschend
21.	Schön.	Vermischt.	Regen. Wind.	W. und O.
22.	Wind Reg. Schn.	Trüb. Wind.	Trüb. Wind.	chem M
23.	Trüb. Wind.	Schnee. Wind.	Sturm. Regen.	
24.	Verm. Wind.	Trüb. Wind.	Trüb. Wind.	Zahl der
25.	Trüb. Schnee.	Verm. Wind.	Heit. Verm. Wind	achtung
26.	Verm. Wind.	Verm. Wind.	Vermischt.	
27.	Trüb.	Schön. Verm.	Trüb. Schnee.	
28.	Trüb.	Trüb. Nebel.	Schnee. Trüb.	
29.	Trüb.	Trüb.	Trüb.	
30.	Vermischt.	Vermischt.	Trüb.	
31.	Vermischt.	Schön. Wind.	Trüb.	

Erfahrungen und Bemerkungen

über die

Verfahrungsarten der Herren Deyeux, Barruel, Isnard, Drappiez, Hermbstädt und Achard, den Zucker aus Runkelrüben darzustellen;

VON

K. A. NEUMANN,
Prof. der Chemie und Technol. in Prag.

(Fortsetzung der Abhandlung Bd. 4. S. 259 f.)

III. ABSCHNITT.

Widerlegung mehrerer Einwürfe.

§. I.

*Deyeux und Barruel sagen *):*

Es scheint uns erwiesen, daß der Zusatz von Schwefelsäure zu dem Runkelrübensafte keine so gute Wirkung hervorbringe, als Achard vorgiebt.

Diese Einwendung ist nicht allein sehr unbestimmt, sondern auch wirklich nur scheinbar. Die Wirkung, welche Schwefelsäure haben soll, die Disponirung des Eiweißes zur schnellen Gerinnung,

*) Annales de Chimie. T. LXXVII. Jan. 1811. S. 51 ff.
und dieses Journ. f. Ch. u. Ph. Bd. II. S. 373—375.

348 Neumann über Runkelrübenzucker-

kann man nur so lange bezweifeln, bis man Versuche darüber auf eine richtige Art gemacht hat.

Wir sagen sogar, daß diese Säure dem Erfolge der Operationen schädlich werden kann.

Diese Behauptung ist noch unbestimmter. Wäre diese Säure an sich selbst schädlich, so müßte sie es immer, nicht nur bedingt, seyn. Wir sind überzeugt, daß nur ihre unzweckmäßige Anwendung und zufällige Nebenumstände sie schädlich machen können.

In der That schränkt sich die Wirkung dieser Säure nicht blos darauf ein, das im Saft enthaltene Eiweiß zum Gerinnen zu bringen, sie erstreckt sich auch auf die andern in dem Saft enthaltenen unmittelbaren Bestandtheile.

Daß die Wirkung der Schwefelsäure nicht so eingeschränkt sey, bemerkte schon Achard. Wir sind durch Erfahrung überzeugt worden, daß sie den Saft auch vor einer zu schnell eintretenden und deshalb nachtheiligen Entmischung schütze, und daß sie wahrscheinlich auch das extractartige Pigment zur Verbindung mit dem Eiweiß disponire, ohne den Gehalt des krystallisirbaren Zuckers in einem so hohen Grade zu vermindern, als bei andern Verfahrungsarten der Fall ist.

Deshalb geschieht es oft, daß vorzüglich die Zuckertheilchen eine Verminderung erleiden, welche ihre Ausscheidung hindert.

Da wir diese Erfahrung durch zwei Jahre noch nicht ein einziges Mal machten, so kann sie nicht oft vorkommen, und es muß dieser Fall nicht wesentliche

Folge des Zusatzes der Schwefelsäure, sondern eines Fehlers seyn, den man sich zu Schulden kommen läßt.

In diesem Fall erhält man statt eines klaren und hinlänglich flüssigen Syrups eine Art sehr dicken und zähen Magmas, in welchem es unmöglich ist, daß sich krystallische Masse bilde, oder, wenn sie sich bildet, so geschieht es immer nur in geringer Menge.

Dieser Fall trat bei unsern Versuchen, den Zucker nach der Verfahrungsart der französischen Chemiker darzustellen, allemal dann ein, wenn der Zucker durch Körnung dargestellt werden sollte, wenn der Syrup schneller, und, wie die französischen Chemiker thaten, weiter abgedampft wurde, als es bei einer regelmässigen Krystallisation, zu welcher der nach ihrer Verfahrungsart bereitete Syrup nur allein geeignet ist, geschehen darf. Auch wir erhielten bei diesem Verfahren nur ein dickes und zähes Magma und stets weniger Krystalle, als es nach einer zweckmässigen Anwendung der Schwefelsäure und gehörigen Eindickung des Syrups der Fall ist, aber, wie bereits bemerkt wurde, aus sehr einleuchtenden Ursachen.

Zwar vermindern die Kreide und der Kalk, welche Achar d zuzusetzen empfiehlt, die Wirkung der Säure; allein sie vermindern nichts in der Wirkung, welche sie bereits früher ausgeübt hat; sie können höchstens nur verhindern, daß sie nicht bedeutender werde.

Dies ist alles wahr. Aber doch auch zu bedenken, daß in dem Saft ein Zustand stattfinden könne,

in welchem die Säure aufhört vortheilhaft und anfangt nachtheilig zu wirken. Dafs ein solcher indifferenter Zustand des Saftes wirklich stattfindet, dessen Gränzen jedoch nicht genau zu bestimmen sind, haben uns vielfältige Erfahrungen gezeigt, und sie zeigen es noch täglich.

Wahrscheinlich glaubt Achard, die Hitze, welcher man den Saft aussetzt, reiche nicht hin, um das Eiweifs so zum Gerinnen zu bringen, dafs man der Hülfe einer Säure entübriget seyn könnte.

Nicht Achard allein glaubt, sondern die Erfahrung bestätigt auch, dafs blose Erhitzung nicht hinreichend ist, um das Eiweifs in einen solchen Zustand der Gerinnung zu versetzen, dafs es vollkommen abgeschieden werden könne. Auch das Product *Deyeux's* und *Barruels* zeigt deutlich, dafs es bei dem nach ihrer Verfahrensart bereiteten Syrup nicht völlig abgeschieden war, denn sie führen in einer andern Stelle selbst an: dafs die erhaltenen Krystalle zwar sehr regelmäfsig aber von dunkelbrauner Farbe und einem ziemlich unangenehmen Geschmack überhaupt in einem Zustande gewesen seyen, wo es sehr schwer seyn würde, sich derselben ohne vorhergegangene Reinigung zu bedienen; welches, wie vorher schon gezeigt wurde, gewifs grösstentheils Folgen der Wirkungen des nicht hinlänglich abgeschiedenen Eiweisses waren.

Allein Achard nimmt nicht darauf Rücksicht, dafs, wenn die Gegenwart einer Säure nothwendig ist, um gemeinschaftlich mit der Wärme, das Eiweifs zum Gerinnen zu bringen, in dem Saft genug freie Apfelsäure vorhanden

ist, um die verlangte Wirkung hervorzubringen, und dass diese Säure oft in so grosser Menge vorkommt, dass, wie man im Stande ist zu zeigen, selbst nach der Gerinnung des Eiweisses noch ganz freie Säure sich in der Flüssigkeit vorfindet.

Dass auch die Äpfelsäure das Eiweiss zum Gerinnen bringen könne, davon haben wir uns durch directe Versuche überzeugt, und es ist auch nicht zu bezweifeln, weil jede Säure diese Wirkung hervorbringt. Ob aber in dem rohen Saft die Äpfelsäure stets in der erforderlichen Menge und in demjenigen Zustande vorhanden sey, um die verlangte Wirkung hervorzubringen, haben *Deyeux* und *Barruel* nicht erwiesen; sie sagen nur, *dass sie oft in grosser Menge vorkommt*, bestimmen aber den Zeitpunkt, in dem sie oft vorkommt, erst nach der Gerinnung des Eiweisses, wodurch sie aber noch nicht bewiesen haben, dass diese Säure nicht erst während der Operation in freien Zustand versetzt oder gebildet worden ist, welches doch offenbar, bei der Erhitzung des Saftes mit allen seinen unmittelbaren Bestandtheilen, der Fall zu seyn scheint. *Barruel* sollte übrigens diesen Einwurf gegen *Achard* am wenigsten machen, da er selbst auf die Wirkung der freien Äpfelsäure gar nicht zu achten scheint; weil er bei derjenigen Verfahrungsart, die von ihm und *Isnard* herrührt, selbst kohlenstoffsauren Kalk zum Saft setzt, sobald er anfängt zu kochen, um die freie Säure hinwegzuschaffen.

Wir können nicht verbergen, dass uns auch diese Beweise der Schädlichkeit des Zusatzes der Schwefel-

saure sehr unzureichend erscheinen, weil sie weder durch directe Erfahrungen, noch durch den Beweis bestätigt werden, daß diese Chemiker nach ihren Verfahrungsarten reinern und mehr krystallischen Zucker erhielten, als nach der Achard'schen Methode erhalten werden kann.

§. 2.

Achard empfiehlt, die Abklärung der Flüssigkeit in einem mittelst Wasserdämpfen erhitzten Gefäße vorzunehmen; er will vorzüglich, daß das Maximum der mitgetheilten Wärme den 79° Reaumur'scher Skale nicht übersteige. Diese Vorsicht hat uns nutzlos geschienen. Die Wachsamkeit, welche sie erfordert, um den angezeigten Grad nicht zu übersteigen, ist eine Schwierigkeit, welche man vermeiden kann, wenn man die Verdampfung über bloßem Feuer betreibt und wir haben die Erfahrung gemacht, daß diese letztere Methode Vorzüge vor der Achard'schen besitze.

Und in der Denkschrift welche Barruel und Linnard abgefaßt haben, heißt es:

Vor uns haben mehrere Personen das Wasser- und Dampfbad für unumgänglich nothwendig zur Zuckerbereitung gehalten. Wir sind überzeugt, daß diese Methode gar nicht vortheilhaft sondern äußerst nachtheilig ist; daß sie die Arbeit verzögert, die Zersetzung eines Theils des Zuckers verursacht, und das Geschäft kostspieliger und weniger ergiebig macht.

Diese Bemerkungen zeigen deutlich, daß diese Chemiker mit der Beschaffenheit und Wirkung eines Dampfapparates wenig vertraut sind. Es ist allgemein bekannt, daß die Dämpfe des Wassers bei derjenigen Compression, welche die Atmosphäre allein ausübt, keinen höhern Wärmegrad als 80° R. annehmen, und diese Temperatur zeigen die Dämpfe in diesem Apparat auch fast jederzeit mit einer Gleichförmigkeit, die vielleicht unbegreiflich ist, wenn man sich nicht durch eigene Beobachtung davon überzeugt hat; wenn nur das Feuer unter dem Dampfkessel mit Lebhaftigkeit unterhalten und nicht unterbrochen wird. Nur dann zeigt sich die Temperatur derselben niedriger, und sinkt oft bis auf 70° R. herab. Die Flüssigkeit in dem Abdampfkessel selbst, zeigt aber gewöhnlich nur 76 bis höchstens 78° R., stets aber eine 3 bis 4° R. niedrigere Temperatur, als der Dampf unter dem Boden desselben. Es erfordert deshalb nur sehr geringe Wachsamkeit, die auch der einfachste Handarbeiter ausübt, um stets eine solche Temperatur des Saftes zu unterhalten, welche der Verdampfung desselben angemessen, keineswegs aber nachtheilig ist; und eben darin bestehen die Vorzüge dieses Apparates. Die Schwierigkeiten sind bestimmt ungleich größer, wenn in einer verdickten Flüssigkeit eine gleichförmige und keine höhere Temperatur als 79° R. unterhalten werden soll, und das Anbrennen das am Boden des Kessels befindlichen Syrups in der letzten Periode seiner Verdickung ist äußerst schwer, fast gar nicht zu vermeiden; weil, während der obere Theil desselben kaum 75° R. zeigt, der untere Theil immer eine höhere Temperatur besitzt, wenn nicht unun-

terbrochen in dem dicken Syrup gerührt wird, welches aber wegen der in größerer Menge zutretenden Luft großen Nachtheil hat. Neue Antheile kalten Saftes, wie *Hermstädt* vorschreibt, zur Unterhaltung einer niedern Temperatur hinzuzusetzen, ist bestimmt sehr nachtheilig.

Indefs muß doch auch, jedoch nur bedingter Weise, eingestanden werden, daß diese Chemiker einen Syrup bearbeiteten, dessen Abdampfung auf äußerste beschleunigt werden mußte, wenn nicht aller krystallisirbare Zucker zersetzt werden sollte; daß sie deshalb alle Ursache hatten, die Abdampfung so viel möglich zu beschleunigen, und, daß sie dazu ohne Zweifel die Abdampfung über freiem Feuer vortheilhafter finden mußten, weil eine gemäßigte Abdampfung im Dampfbade die Operation verzögert und die gänzliche Zersetzung des, ohnehin in geringer Menge vorhandenen, krystallisirbaren Zuckers, noch mehr befördert haben würde. Deshalb erhielten sie aber auch, nach ihrem eigenen Geständniß, *nur sehr dunkelbraune Zuckerkrystalle*, von einem äußerst unangenehmen Geschmack — *pressten von den Krystallen einen dicken schwarzen, höchst unangenehm schmeckenden Syrup* ab, und erhielten von 3000 Kilogr. Runkelrüben nur 74 Kilogr. krystallisirten Zucker, von der Beschaffenheit und Farbe der 3ten Cassonadesorte aus Zuckerrohr, welches noch nicht einmal $1\frac{1}{4}$ Procent beträgt. Dieß sind alles Umstände, welche vermieden werden, wenn der Saft möglichst gereinigt und die Abdampfung desselben mittelst Wasserdampfen vorgenommen wird.

Vielfältige Erfahrungen haben uns gelehrt, daß auch der bestens gereinigte Saft, selbst bei der größten

Aufmerksamkeit, wenn er unmittelbar über dem Feuer abgedampft wird, jedesmal eine braunere Farbe und, bei geringerer Aufmerksamkeit, leicht Brandgeschmack erhält; dafs hingegen bei dem Gebrauch des Wasserdampfbades der Syrup diese nachtheiligen Eigenschaften auch dann nicht annimmt, wenn die von *Achard* höchstens auf 79° R. angegebene Temperatur, nicht so ganz genau beobachtet worden ist. Eine höhere Temperatur sahen wir noch nie stattfinden, und eine etwas niedrigere schadet bestimmt nichts, denn die Verdampfung ist auch bei 76° R. gewifs lebhaft genug, da *Hermbstädt* sogar nur 60° bis 70° R. angewandt haben will.

Dafs, wie *Barruel* und *Isnard* anführen, die Arbeit durch den Gebrauch des Wasserdampfbades länger als über freiem Feuer verzögert werde, ist zwar richtig; aber diese Verzögerung ist weder so bedeutend noch so nachtheilig, als sie vielleicht glauben; denn aus Erfahrung scheinen sie es nicht zu wissen. Bei dem Gebrauch eines Dampfkessels und zweier Abdampfpfannen, verdampfen, innerhalb 12 bis 13 Stunden, von den in zwei Abdampfungs-Pfannen eingetragenen 17 bis 1800 Pfunden Saft, 13 bis 1400 Pf. Flüssigkeit. Würde diese Quantität unmittelbar über Feuer erhitzt, so würden einige Stunden in der Zeit, aber gewifs nichts an der Güte des Syrups gewonnen werden. Dafs das Geschäft dadurch auch kostspieliger und weniger ergiebig gemacht werde, ist nach unsern bestimmten Erfahrungen hierüber, unrichtig. Dampft man auf dem Feuer unmittelbar in zwei Kesseln ab, so mufs für jede einzelne Pfanne, die 8 bis 900 Pfund Saft fasset, ein eignes Feuer und ein eigner sehr geübter Arbeiter unterhalten

werden; dampfen wir hingegen 17 bis 1800 Pfund in zwei Kesseln des Dampfapparats ab, so ist dazu nicht allein nur ein Arbeiter, der überdies noch andere Arbeiten verrichten kann, sondern auch nur eine Feuerung erforderlich, welche, ihres ununterbrochenen Fortganges wegen, nicht viel mehr Brennmaterial verzehrt, als bei der Verdampfung über unmittelbaren Feuer, eine Kesselfeuerung.

Gegen die Einrichtung des Achardschen Abdampfapparates kann mit Recht nur allein bemerkt werden, daß er wegen des dazu erforderlichen Kupfers sehr kostspielig sey. Es wird anderwärts gezeigt werden, daß durch eine andere Construction desselben, sehr viel Kupfer erspart und mit weniger als dem halben Aufwand, ein eben so viel leistender Apparat zu Stande gebracht werden kann.

§. 3.

Deyeux und Barruel sagen ferner :

Da der Kalk und die Kreide, welche Achard zusetzen läßt, um die vorher in den Saft gebrachte Schwefelsäure zu sättigen, nie in so genauen Verhältnissen angewandt werden können, um blos die Säuren zu sättigen, so bleibt der Ueberschuß, so zu sagen, aufgelöst oder suspendirt im Syrup und bildet mit den Zuckertheilchen eine Art von Verbindung, welche sehr schwer zu trennen ist und die, so lange sie besteht, dem krystallisirten Zucker, einen äußerst unangenehmen Geschmack mittheilt, welcher oft selbst dem Raffiniren widersteht.

Dafs es sehr schwer sey, den Zusatz des Kalks genau zu bestimmen, damit bloß die freie Säure, sättiget werde, und kein überflüssiger Kalk hinzukomme, ist eine ausgemachte Wahrheit; und das passendste Verhältniß ist lediglich durch besondere Versuche auszumitteln, weil sowohl die Beschaffenheit des Saftes, als des Kalkes bei dieser Verhältnißstimmung entscheiden müssen.

Wenn aber die gehörige Menge Kalk, die *Achard* in alle Fälle nicht bestimmt vorschreiben konnte, aber durch eigne Versuche gefunden wird, mit dem Saft im kalten Zustande vermischt wird, so ist eine große Einwirkung desselben auf den Zucker zu fürchten; indem die vorhandene Säure in diesem Zustande eine größere Affinität ausübt, als der Zucker; wenigstens bemerkten wir in diesem Falle keinen äußerst unangenehmen Geschmack an dem Zucker, wie *Deyeux* und *Barruel* gefunden haben. Wohl aber bemerkten wir ihn am Syrup und am Zucker, wenn das richtigste Verhältniß des Kalkzusatzes benutzt überschritten worden war, besonders wenn nach der Vorschrift *Barruel's* und *Isnard's* verfahren wurde, die in ihrer Denkschrift sagen: *Sobald der Saft im Sieden ist, wirft man pulverisirte Theile portionenweise hinein, bis er nicht mehr aufsteigt und das Lackmuspapier nicht mehr röthet.* Sollte diesen Chemikern wohl unbekannt seyn, wie schwierig das Ende des Aufbrauens bei einer siedenden und mit Schaum bedeckten Flüssigkeit wahrzunehmen ist, dafs auch einer siedenden Flüssigkeit noch immer, die blaue Farbe des Lackmuspapiers ebenfalls röthende, Kohlenstoffsäure eingemengt seyn kann, wenn bereits alle nicht expansible Säuren durch

Kalk gesättigt sind, daß mehrere aller Saure beraubte vegetabilische Säfte, so wie der Extractivstoff, die Eigenschaft besitzen, auf die mit Lackmus gefärbten Stoffe wie eine Saure zu reagiren, und daß auch der kohlensaure Kalk dem reinen Zucker Kalkgeschmack mittheilt. Es ist nicht zu verkennen, daß der Zusatz des Kalks sehr leicht übertrieben werden kann, wenn man sich an diese Vorschrift halt, und ein über-schmeckender Syrup und ein Zucker erhalten wird, dessen übler Geschmack selbst dem Raffiniren widersteht.

Wir müssen hier noch bemerken, daß selbst *Achard* die Menge des Kalks in einem Verhältnisse bestimmt hat, welches uns stets zu groß geschien, daß wir bei Befolgung des von demselben angegebenen Verhältnisses einen Syrup erhielten, der auffallenden Kalkgeschmack aufserte, und deshalb stets eine geringere Quantität anwandten, die ohngefähr eine halben Theil kohlensauren Kalk und ein achtes Theil gebrannten Kalk auf hundert Gewichtstheile rohen Saft beträgt.

§. 4.

Nachdem wir in diesen Bemerkungen nun gezeigt zu haben glauben, daß die Bemühungen der französischen Chemiker, das Verfahren den Zucker aus den Runkelrüben darzustellen, der Vollkommenheit um keinen Schritt näher gebracht haben *), daß

*) *Döbereiner* bemerkt Bd. 2. S. 369. d. J. sehr richtig, wie sehr es in diesem Fache zur Ehre der Deutschen gereicht, früher darin aus Liebe zur Wissenschaft gearbeitet zu haben, als sie dringendes Bedürfniß dazu nöthigte. Dem

= solches vielmehr ganz in seiner in Deutschland
 am wenigsten verlassenen Verfahrungsart betrachtet haben,
 und daß die Einwürfe von *Deyeux*, *Barruel* und
Card gegen das Achard'sche Verfahren durchgän-
 g ohne Grund sind, nur auf vorgefaßten Meinun-
 gen, keinesweges aber auf gültigen Erfahrungen be-
 ruhen: so bleibt uns noch übrig, zu beleuchten,
 was *Hermbstädt* von den Verdiensten *Achards* um
 diesen Gegenstand sagt.

Hermbstädt stellt nämlich in seiner *Anleitung*
 zur praktisch - ökonomischen *Fabrication des*
Zuckers, und eines brauchbaren Syrups aus den
Runkelrüben, Berlin 1811. 8. im zehnten Ab-
 schn. S. 82—86. §. 175—187. eine *Vergleichung*
der hier beschriebenen Fabrication des Zuckers
und Syrups aus den Runkelrüben, mit der von
Hrn. Director Achard angegebenen an, und
 bemerkt dabei in einer Note: *Eine nähere Be-*
schreibung seines Verfahrens findet sich in dem
von ihm herausgegebenen größern Werke, so wie
auch in einem kleinern, betitelt: Die Zucker-
und Syrups - Fabrication aus Runkelrüben, mit
4 Kupfertaf. 1810. und §. 176 sagt er ferner:

schon bei den wohlfeilsten Preisen des indischen Zuckers
 lehrte *Marggraf* Zucker aus Runkelrüben darstellen. Es
 ist interessant, daß eben jetzt, wo das Ausland sich so
 lebhaft für Bereitung des Runkelrübenzuckers in Bewegung
 setzt, wieder ein Deutscher ein ganz neues, weit vortheil-
 hafteres und auch für die Chemie als Wissenschaft höchst
 wichtiges Verfahren zur Gewinnung des Zuckers erfand.
 Wir meynen *Kirchhof's* merkwürdige Erfindung.

d. H.

Um diejenigen, die sich, wenigstens vergleichungsweise, mit der Achard'schen Methode beschäftigen wollen, hiezu in den Stand zu setzen, soll das Wesentliche jener Methode hier vorgetragen werden.

§. 5.

Eine Vergleichung der von Hermbstädt aufgestellten Methode *Achards* mit der von Achard in den angeführten Schriften *wirklich* aufgestellten ist nothwendig, um die Bemühungen *Hermbstädts* gehörig zu würdigen. Hermbstädt sagt nämlich von der Achard'schen Methode:

§. 177. *Wenn die Rüben verkleinert sind und der Saft ausgepresst worden ist, wird derselbe in steinerne Töpfe gefüllt und, für jedes Berliner Quart, ein halb Loth gute concentrirte Schwefelsäure (Vitriolöl) zugesetzt.*

Da nach Hermbstädts eigener Angabe (§. 65.) ein Quart $2\frac{1}{2}$ Pf. Berl. Gew. beträgt, und 110 Pf. Berl. Gew. 132 Pf. Schlesinger Gew. gleich sind, so müßten nach diesem Verhältnisse, 42 Pf. Schlesing. Gew. Saft, 55 Pf. Berl. oder 14 Quart Berliner entsprechen, und diesen 7 Loth concentrirte Schwefelsäure zugesetzt werden.

Hier hat sich *Hermbstädt* aber sehr geirrt, denn *Achard* schreibt §. 206 u. §. 207 S. 113 seines größern Werkes bestimmt vor, zu 42 Pf. Schles. Gew. Saft, $11\frac{3}{4}$ Loth verdünnte Schwefelsäure zu mischen, die schon vorher in dem Verhältnisse mit Wasser verdünnt ist, daß auf 100 Theile concentrirte Schwefelsäure von 70° B. 239 Theile Wasser gekommen

sind, welches auf 42 Pf. oder 14 Quart demnach nur 3,45 Loth., oder noch nicht einmal halb so viel beträgt, als *Hermbstädt* vorgiebt *).

In dem angeführten kleinern Werke (vom Jahr 1810) gibt *Achard* gar keine Gewichtsbestimmung der Schwefelsäure, sondern schreibt nur S. 31 u. 32. §. 29—32 vor, ein Maafs von 2 $\frac{1}{2}$ Zoll Höhe und $\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser mit verdünnter Schwefelsäure auf jedes Maafs von 8 schlesischen Pfunden Runkelrübensaft einzutragen, welches auf 2 $\frac{1}{2}$ Pfund, oder 1 Berliner Quart, aber ebenfalls nur ohngefähr $\frac{1}{4}$ Loth concentrirte Schwefelsäure austrägt **).

Ferner sagt *Hermbstädt* §. 178. S. 84. dafs der gesäuerte Saft

von dem darunter liegenden Magma abgegossen, oder filtrirt werden kann.

Von diesem Umstande erwähnt *Achard* in seinem größern Werke, §. 210—218 und §. 425—426, wo von der fernern Behandlung, namentlich der

*) In den angeführten §. 1. des *Achard'schen* Werkes scheint jedoch in der Angabe ein Irrthum zu seyn, wo *Achard* 677 Gr. concentrirte Schwefelsäure auf 100 Pf. Saft vorschreibt, welches mit jener Angabe von 11 $\frac{3}{4}$ Loth verdünnter, und der des *H. Neubeck* (§. 390. u. §. 420.) von 3 $\frac{1}{2}$ Loth concentrirter auf 42 Pfund Saft nicht übereinstimmt. Indefs alle *Achard'sche* Angaben sind doch weit geringer, als die Hälfte der Menge, welche *Hermbstädt* angiebt.

**) Hier hat sich in den Kupfern dieses *Achard'schen* Werkes wieder ein Fehler eingeschlichen, indem das in Fig. 31 abgebildete Gefäß zur Messung der verdünnten Säure, dem beigefügten Maafstabe nach, um ohngefähr das Doppelte vergrößert abgebildet ist.

Klärung des gesüßten Saftes, die Rede ist, nicht das geringste, und in seinem kleinern Werke schreibt er §. 55. S. 54. ausdrücklich vor,

das Klare nebst dem Dicken in den Klärkessel einzutragen.

Und wer könnte auch wohl daran zweifeln, daß dieses geschehen muß, da gerade von diesem Umstande das Gelingen der folgenden Klärung und die Erreichung des Zweckes gänzlich abhängt, und das Gegentheil nicht gesagt ist.

Hermbstädt sagt weiter von der *Achard'schen* Methode §. 182. S. 85.

Der klare Saft wird nun von dem darunter liegenden Gips abgezogen, und so gelinde wie möglich abgedunstet, bis eine Probe des herausgenommenen Syrups, nach dem Erkalten, eine dünnflüssige Beschaffenheit erkennen läßt.

Achard beschreibt in seinem größern Werke §. 239—242., und in seinem kleinern §. 39, die vorzunehmende Abdampfung vollständig, aber auf eine wesentlich verschiedene Art von der, welche *Hermbstädt* angiebt.

Was endlich *Hermbstädt* §. 183. S. 85. von der weiteren Klärung des schon eingedickten Syrups mit Milch oder Eiweiß anführt, dieß hat *Achard* nicht angegeben und es ist diese fernere Klärung auch gar nicht nothwendig, sondern der Syrup ist, wie *Achard* §. 243 bestimmt sagt, *krystallisirbarer Syrup*, nach §. 246, *ganz klar*, und es kann sich aus solchen in den Sedimentirtöpfen nichts als der noch darin vorhandene Selenit absondern. Wenn *Hermbstädt* bei seinem Verfahren eine solche Klärung des Syrups

nöthig hatte, so ist dieses ein hinreichender Beweis, daß derselbe nicht richtig bereitet worden war, wie es auch aus seiner Beschreibung nur zu deutlich erhellet.

Diese wenigen Bemerkungen werden hinreichen, um einzusehen, daß *Hermbstädt* das Achard'sche Verfahren nicht genugsam geprüft haben kann, indem er eine ganz andere Methode für die Achard'sche ansieht, und zwar eine solche, welche fast alle diejenigen Fehler in sich vereinigt, denen auszuweichen *Achard* sich so ernstlich und mit so vielem Glück bemühte. Die Nachwelt wird beurtheilen können, durch wessen Bemühungen, ob Achards oder der vorher genannten Chemiker, dieser für ganz Europa so wichtige Industrie-Gegenstand die größten Fortschritte gemacht hat; uns kam es zu, das Resultat unpartheyischer Untersuchung und mehrjähriger Erfahrung vorzulegen.

Chemische
und
physiologische Bemerkungen
über den
Saft der Ahornbäume und insbesondere des
Feldahorns (acer campestre L.),

vom

Prof. Joh. Andr. v. SCHERER,
Ritter des österreich. kaiserl. Leopoldordens, in Wien.

(Im Auszuge aus einer Abhandl. in den medicin. Jahrbüchern
des österreich. Staates. 1811. Wien bei Beck. S. 204.)

Als Mitglied einer von Sr. Majest. dem Kaiser im Winter v. J., zur Anstellung von Versuchen über die Zuckererzeugung aus dem Saft der Feldahorne im Prater bei Wien, aufgestellten Kommission hat Hr. Prof. v. Scherer diese Gelegenheit benützt, einige chemische Untersuchungen des Saftes des Feldahorns vorzunehmen, soviel ihm sein damaliger Gesundheitszustand gestattete.

„Der Saft des *Feldahorns*, wie ihn der Baum aus der Wunde tröpfelt, ist wasserhell, in größern Mengen gesammelt, unvollkommen durchsichtig und sanft ins Milchweisse spielend. Sein Geschmack ist rein, bald mehr, bald minder süßlich, und sein specifisches Gewicht veränderlich.

Mit Reagentien geprüft, bietet er folgende Erscheinungen dar. Die mit Lackmus und Curcuma gefärbten Papiere bleiben unverändert. Die salzsaure Barytauflösung bewirkt keinen, das Barytwasser einen schwachen, die salpetersaure Silberauflösung einen bedeutenden und das klee saure Kali einen starken Niederschlag.

Hieraus ergibt sich, daß der frische Feldahornsaft weder eine Säure, noch ein Kali vorwaltend, auch kein schwefelsaures Salz, wohl aber etwas Kohlenstoffsäure, ein kalkhaltiges und vielleicht auch ein salzsaures Salz enthalte. — Frischer Ahornsaft, bis zum Siedepunkt erhitzt, entbindet im Anfange seinen sogenannten Eyweissstoff, in Gestalt eines milchweißen, lockeren Schaumes. Späterhin fällt ein ähnlicher Stoff in zarten Flocken zu Boden in dem Verhältniß, in welchem er mehr und mehr sich eindickt. Ersterer verhält sich, in Ansehung seiner Eigenschaften ganz so, wie jener Stoff, der bei dem ausgepressten Saft der Runkelrüben bei einem gewissen Hitzgrad entsteht *). Beim Erkalten des bis zur Syrupdicke eingekochten Saftes setzt sich, nach Maafsgabe der angewandten Saftmenge, eine mehr oder minder beträchtliche Menge eines erdeähnlichen Stoffes ab, den wir jetzt näher betrachten wollen.

Von allem anhängenden Syrup mit reinem Wasser befreit und getrocknet, stellt dieses Sediment einen gelblichweißen, lockern, feinkörnigen mit Ey-

*) S. Ueber Gerbesäure in frischen und trockenen Pflanzkörpern v. Joh. A. Scherer. Prag 1804. S. 21 (aus der Abhandl. der k. böhm. Gesells. d. Wissensch.).

weißfasern vermengten Stoff dar. In diesem Zustande bleibt es an der Luft trocken, widrigenfalls, mit etwas Syrup noch versüßt, zieht es Feuchtigkeit an und wird weich. Sein Geschmack ist schwach-säuerlich, und hintennach salzig. Es löset sich in mäßig starker Salpetersäure ohne Aufbrausen, und in einer hinreichenden Menge Wasser bis auf einen geringen Rückstand, der flockiger Eyweißstoff ist, ganz auf. Das Sediment besteht demnach aus einem Gemenge von sandartigen Salzkry stallen und Eyweißstoff. In diesem sind die Kry stallchen so eingehüllt, daß man an dem im Sonnenlichte betrachteten Gemenge nur wenig glänzende Punkte wahrnimmt.

Im Feuer behandelt, bei dem Zutritte der Luft, bläht sich dieses Sediment stark auf und verkohlt zum Theil. In diesem Zustande besteht es in verkohltem Eyweißstoffe und einer Erde, die sich in der Salpetersäure aufbrausend auflöset, und mit Schwefelsäure Gyps bildet, also aus kohlenstoffsauren Kalk. Fortgesetzt geglüht, bis es durchaus weiß erscheint, ist es dann reiner Kalk, der eine Spur von Salzsäure zeigt. Was nicht Kalkerde ist, kommt in einer so geringen Menge vor, daß ich es deshalb noch nicht mit Zuverlässigkeit zu nennen wage. 100 Theile eines solchen trockenen Sediments verlieren durch das Ausglühen 60 Theile am Gewichte.

Um auszumitteln, ob das salzige Sediment aus mehreren Salzen bestehe und aus welchen, habe ich den Weg der Kry stallisation eingeschlagen, indem ich davon eine von Eyweißflocken abfiltrirte reine Auflösung im Wasser bis zur Erscheinung eines Salzhäutchens abdampfen und dann ruhig stehen

lefs. Ich erhielt ein Salz in Krystallform, das folgende Eigenschaften besitzt:

Es bildet theils kleine, gegen beide Endflächen schmaler zulaufende und mehrentheils abgestumpfte Säulen; theils kleine, zusammengehäufte, unregelmässige Blätter, die aus sehr kleinen Säulchen zu bestehen scheinen. Erstere Bildung findet beim langsamen, letztere beim beschleunigten Abdampfen Statt. Es ist weifs, wenig durchscheinend, matt glänzend, hat einen äufserst schwachen rein-säuerlichen Geschmack, und bleibt an der Luft beständig. Im Wasser ist es schwer auflöslich; 1000 Theile Wasser bei 22° R. lösen 9, und 1000 Theile kochendes Wasser 17 Theile. Seines Krystallwassers beraubt, zerfällt es im Wasser zu einem feinen Pulver und löset sich dann geschwinder.

Zu Reagentien verhält es sich wie der frische Saft des Ahorns, nur mit dem Unterschiede, daß das salpetersaure Silber die Auflösung desselben nicht trübt, wenn es rein, und durch eine zweite Krystallisirung erhalten worden ist. Im Feuer wird es zerlegt. Mit starker Schwefelsäure erhitzt, verbreiten sich aus der dunkelbraunen Flüssigkeit, angenehm riechende Dämpfe.

Hieraus erhellet zur Genüge, daß dieses Salz aus einer Pflanzensäure und Kalkerde besteht. Wie sich aber diese Säure zu andern Erden, Kalien und Metallen verhalte, bleibt hier unberührt. Ich werde indess die charakteristischen Eigenschaften unsers Salzes mit den Hauptcharakteren derjenigen Salze, die in den Säften anderer Bäume entdeckt worden sind, zusammenstellen, damit aus der Vergleichung derselben von selbst hervorgehe, inwiefern es sich

von ihnen unterscheide. Diese Salze sind erstens der essigsaure Kalk, den zuerst Vauquelin in den Säften verschiedener Baume, z. B. der Birke (*Betula alba* L.), der Ulme (*ulmus camp. etc.*) u. a. m. entdeckt hat; dann der apfelsaure Kalk, den viele Pflanzen- und Fruchtsäfte enthalten, und endlich der maulbeerbaumholzsaure Kalk, den der große Analytiker *Klaproth* in einem salzigen Ueberzug auf der Rinde des weissen Maulbeerbaums (*Morus alba* L.) von *Palermo* in Sizilien zuerst entdeckt hat.

Der essigsaure Kalk bildet feine, nadelförmige Krystalle, die an der Luft verwittern; sein Geschmack ist bitterlich und etwas scharf; löset sich leicht im Wasser. — Unser Salz hingegen erscheint in ganz anderer Krystallform, bleibt luftbeständig, besitzt einen reinen schwach säuerlichen Geschmack und ist im Wasser schwer auflöslich.

Der saure apfelsaure Kalk. Seine Krystallisirbarkeit und Krystallform sind noch nicht ausgemittelt; sein Geschmack ist empfindlich sauer; ändert daher auch das Lackmuspapier in roth, und löset sich leicht in Wasser. — Lauter Eigenschaften, die unserm Salze nicht zukommen. Ueberdies fallen sowohl der saure als der neutrale apfelsaure Kalk das Silber aus seiner Auflösung; das reine Ahornsalz fällt es nicht.

Mit dem maulbeerholzsauren Kalke hat unser Salz, von Seite der Schwerauflöslichkeit und Luftbeständigkeit der Krystalle, die meiste Aehnlichkeit; dagegen ist es von Seite der Krystallform und des Geschmackes ganz von demselben verschieden, da jenes den Geschmack eines bernsteinsauren Salzes hat. — Da sich also unser Salz ganz eigen charakterisirt, folglich auch eine eigene Saure besitzen

mufs: so sey es deshalb zur Bezeichnung des Baumes mit seinem Namen *feldahornsaurer Kalk* genannt.

Nun noch wenige Worte über die Flüssigkeit, die nach der Krystallisirung des erwähnten Salzes zurückbleibt. Ihre Farbe ist weingelb, ihr Geschmack bitterlich salzig, und ihr Verhalten zu Reagentien gleich dem Verhalten des Ahornsalzes. Sie fällt das Silber aus seiner Auflösung häufig, das sodann in mehr Salpetersäure nicht auflöslich ist. Durch die Platinauflösung wird sie nicht getrübt, daher wird auch hier weder Kali noch Ammonium angedeutet. Sie trocknet ein, theils in Gestalt eines schwer auflöslichen gelben Pulvers, theils in Gestalt eines leichter aufzulösenden gummiglänzenden Stoffes und bleibt an der Luft beständig trocken.

Ob die Säure des neuen Salzes, als solche, auch im Baumsaft existire, oder ob sie erst während des heissen Eindickens des Saftes erzeugt werde? Ich behaupte das erstere, und zwar aus dem Grunde, weil der Kalk im Saft nicht in Kohlenstoffsäure aufgelöst ist. Folglich ist er mit seiner Säure verbunden als ahornsaurer Kalk im Rohsaft vorhanden. Auch bleibt das Ahornsalz im Sedimente unverändert, wenn gleich letzteres, mit etwas Syrup gemengt, in die saure und faule Gährung übergeht.“

Der Verfasser schliesst seine Abhandlung mit mehreren interessanten physiologischen Bemerkungen über die Zuckerbildung im Saft der Ahorne während des Winters, die mit der Zuckererzeugung in anderen Pflanzen während der Sommerwärme zu contrastiren scheint. Er lässt eine weitere Fortsetzung seiner Versuche hierüber hoffen.

Ueber
die Scheidung des Mangans vom Eisen, und
das Verhältniß des Mangans gegen einige
Reagentien,

vom

Prof. C. H. P F A F F, in Kiel.

Seitdem Scheele durch seine treffliche Abhandlung vom *Braunstein* und dessen Eigenschaften *) für die genauere chemische Kenntniß dieses Metalls die Bahn gebrochen, lehrte uns Bergman, dessen Arbeiten für den Analytiker stets Muster bleiben, zuerst eine Methode, das Mangan vom Eisen zu scheiden. Man solle das auf Mangan verdächtige Eisen, in einer reichlichen Menge Salpetersäure aufgelöst, bis zur Trockne abrauchen und glühen und den Rückstand mit verdünnter Salpetersäure, welcher man etwas Zucker zugesetzt, behandeln, die Säure werde das Mangan auflösen und das Eisenoxyd unaufgelöst zurücklassen **). Indessen bemerkt er selbst, daß man, da die Salpetersäure in diesem Falle doch im-

*) Schwed. Abhandlungen für das Jahr 1774. XXXVI. Bd. S. 95 fg. S. 183 fg.

**) Diss. de mineris ferri albis in den opusc. chem. et phys. II. p. 225.

mer etwas Eisenoxyd mit auflöse, die salpetersaure Auflösung durch kohlen-saures Kali niederschlagen, den Niederschlag glühen, und von neuem auf dieselbe Weise mit verdünnter Salpetersäure behandeln solle. Aber auch bei dieser zweiten Operation wird die Salpetersäure doch noch etwas Eisenoxyd mit auflösen. Derselbe Fall wird auch stattfinden, wenn man nach dem zweiten Vorschlage Bergmans Essig statt der verdünnten Salpetersäure nimmt, und wollte man, wie gleichfalls Bergman vorschlägt *), nunmehr diesen kleinen Rückhalt von Eisen, der in die saure Auflösung mit übergegangen ist, durch tropfenweises Zusetzen von Ammonium oder kohlen-saurem Kali, wodurch das Eisen zuerst gefällt wird, absondern, so würde es doch immer an *einem sichern Kriterium* fehlen, woran man den Anfang des Niederfallens des Manganoxys erkennen könnte. Bergman giebt noch eine andere Methode an, die noch unfehlbarer seyn soll — nämlich die Niederschlagung des mit Mangan vereinigten Eisens aus einer Auflösung in *überschüssiger* Salpetersäure durch blausaures (Eisen) Kali, wo das niedergeschlagene Mangan durch zugesetztes Wasser vollkommen wieder aufgelöst werden soll **). Ich werde hierauf weiter unten zurückkommen.

Vauquelin befolgte in seiner Analyse des natürlichen phosphorsauren Eisenmanganerzes ***) im Wesentlichen die Bergmanische Methode der wiederholten Auflösung der beiden mit einander verei-

*) a. a. O. S. 226.

**) Opusc. ch. et ph. Vol. II. p. 453.

***) Annales de Chimie XLI. S. 242.

nigten Oxyde des Mangans und Eisens in Essigsäure nach jedesmaligem Abbrauchen bis zur Trockne, und sieht als das Merkmal der vollständig geschehenen Abtrennung der beiden Oxyde von einander die Farbenlosigkeit der Auflösung und die weiße Farbe des Niederschlages durch blausaures (Eisen) Kali an. An einem andern Orte schlägt Vauquelin vor, die Salzsäure zur Auflösung anzuwenden und dann zur Fällung das neutrale kohlensaure Kali zu gebrauchen, wodurch bloß das Eisenoxyd niedergeschlagen werde. Indesß werden wir weiter unten sehen, daß dieses sich nicht so verhalte.

Richter hatte erst die Niederschlagung durch *weinsteinsaures Kali* in Vorschlag gebracht *), verließ aber nachmals diese Methode als unsicher, da auch etwas Eisenoxyd mit dem weinsteinsauren Braunsteinoxyde zugleich niederfalle, und empfahl dagegen eine der Bergmanischen ähnliche Methode, nur daß er statt der Salpetersäure, oder Essigsäure Schwefelsäure anrieth, und den letzten Rückhalt von Eisenoxyd, der sich in der Auflösung befinden möchte, durch *bernsteinsaures Natrum* niederzuschlagen vorschrieb **). Ohne Zweifel führt diese Methode zu ihrem Zwecke, aber nur auf einem sehr langen Umweg.

Klaproth, dessen *Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper* die lehrreichste Schule für den Analytiker sind, vervollkommnete im Fortgange seiner Arbeiten allmählig seine Methode, das Man-

*) Ueber die neuern Gegenstände der Chemie, St. 1. S. 32.

**) Macquers chemisches Wörterbuch von Richter, I. 432. 433.

ganoxyd vom Eisenoxyd zu trennen. Bei Zerlegung des *Scheelerzes* *) trennte er diese Oxyde dadurch von einander, daß er die beide enthaltende, salzsaure Auflösung erst mit kohlensaurem Kali bis zur anfangenden Trübung versetzte und abdann kochte, wobei sich Eisenoxyd in braunen Flocken ausschied, worauf die übrige Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali völlig gesättigt wurde, wodurch noch $\frac{1}{2}$ Gr. weißes an der Luft ins Braune übergehendes *Braunsteinoxyd* abgetrennt wurde. Dasselbe Verfahren befolgte Klaproth in der Zerlegung des *strahligen Graubraunsteinerzes* **), so wie des erdigen *Schwarzbraunsteinerzes* ***). Daß, indess dieses Verfahren keine hinlängliche Genauigkeit gewähre, ist von selbst einleuchtend, auch möchte namentlich der Umstand, daß das weiße kohlensaure Manganoxyd durch die Einwirkung der Luft braun wurde, beweisen, daß es etwas Eisenoxyd mit beigemischt gehabt habe. Dieselbe Methode befolgte auch Klaproth bei den Zerlegungen, welche den Inhalt des vierten Bandes, seiner Beiträge ausmachen, namentlich in der Zerlegung des *Bolnerzes* ****), des *Dolomits* *****), nur mit dem kleinen Unterschiede, daß die salpetersalzsaure Auflösung, welche beide Oxyde enthielt, erst kalt durch kohlensaures Natrum gefällt wurde, um das Eisenoxyd abzuschcheiden, worauf die filtrirte farblose Flüssigkeit zum Sieden gebracht, und das Mangan durch ätzendes Kali gefällt wurde. In der

*) III. 44. **) Beiträge III. S. 304.

) a. a. O. S. 311. *) Beiträge IV. S. 128.

*****) a. a. O. S. 204.

Zerlegung des *Spatheisensteins* *) würde die salpetersalzsaure Auflösung beider Oxyde kalt mit kohlensaurem Natrum versetzt, bis die darüber stehende Flüssigkeit ungefärbt erschien, und nun erst die bloßes Manganoxyd haltende Flüssigkeit siedend mit kohlensaurem Natrum niedergeschlagen. Wie schwierig ist es aber den Punkt, wo die vollkommene Farbenlosigkeit eintritt, genau zu treffen, und wie unsicher ist überhaupt dieses Criterium, da durch den Zusatz einer Auflösung des kohlensauren Natrums die Flüssigkeit verdünnt, und schon durch diese bloße Verdünnung Farblosigkeit erzeugt werden kann, auch wenn noch Eisenoxyd aufgelöst gehalten wird? Es ist auch auffallend genug, daß Klaproth den *leinblüthfarbenen* Niederschlag, welchen die manganhaltige Auflösung mit dem blausauren Eisenkali gab, als einen Beweis anführt, daß diese Flüssigkeit kein Eisen mehr enthalten habe. Genauer war indeß die Methode, welche Klaproth in der in eben diesem 4ten Bande enthaltenen Zerlegung des *Wiesenerzes* **, befolgte, indem er sich bei derselben des *bernsteinsauren Natrums* bediente, um das Eisenoxyd vom Manganoxyd zu trennen. Dieser Methode blieb er dann auch in seinen neuesten Zerlegungen, die den Inhalt des Vten Bandes seiner Beiträge ausmachen, *größtentheils* getreu, namentlich in der Zerlegung des *gemeinen Glimmers*, von Zinnwalde ***) des großblättrigen Glimmers aus Sibirien ****), des Gadolinites von Bornholm *****); nur

*) a. a. O. S. 107. **) S. 123.

) S. 64 — 69. *) S. 69 — 79. *****) S. 173.

in der Zerlegung des rothen Granats von Grönland *) befolgte er die frühere unsichere Methode.

Dr. John glaubte an dem *kleesauren Kali* ein sicheres Mittel gefunden zu haben, das Eisenoxyd vom Manganoxyd aus einer salzsauren Auflösung beider zu trennen, indem das Eisenoxyd als unauflösliches kleesaures Eisen zu Boden falle, während das Manganoxyd aufgelöset bleibe **). Indefs hat Bucholz durch überzeugende Versuche dargethan, daß diese Methode auf keine Weise zum Zwecke führe, indem vielmehr das kleesaure Manganoxyd unauflöslicher als das kleesaure Eisenoxyd sey, und aus einer Auflösung, welche beide vereinigt enthalte, beide zusammen, und zwar das Manganoxyd im Anfange in gröfserer Menge als das Eisenoxyd, mit der Kleesäure verbunden niederfallen ***). Endlich hat Berzelius die *benzoesauren Neutralsalze*, deren Säure mit den Eisenoxyd ein unauflösliches, mit dem Manganoxyd ein auflösliches Salz bildet, statt der bernsteinsauren Neutralsalze zur Trennung dieser beiden Oxyde von einander empfohlen ****). Diese kurze historische Darstellung zeigt hinlänglich, wie schwierig überhaupt die Trennung dieser beiden Oxyde sey. Um die einigermaßen noch schwankende Wahl zwischen diesen verschiedenen Methoden zu bestimmen, und das Urtheil über die Unzuverlässigkeit einiger derselben noch mehr zu fixiren, habe ich nachfolgende Versuche angestellt.

*) S. 131 — 137.

**) Gehlens Journ. für Chem. und Phys. III. Bd. S. 452 fg.

***) Gehl. Journ. der Chem. u. Phys. IX. Bd. S. 673 — 681.

****) Gehl. Journ. für Ch. und Phys. II. Bd. S. 286.

Sechster Versuch.

Eine sechste gleiche Portion wurde mit *blausaurem (Eisen) Kali* gefällt, der weisse Niederschlag hatte kaum einen leichten Strich ins Blauliche, wurde getrocknet grünlich, und betrug 52 Grane.

Siebenter Versuch.

Eine siebente gleiche Portion von einer anderweitigen Auflösung einer neuen Portion des Hefelder Graubraunsteinerzes wurde mit kohlensäuerlichem Natrum bis zur anfangenden leichten Trübung versetzt, und dann eine Auflösung des *benzoesauren Natrums* hinzugethan; es erfolgte keine Spur von Niederschlag. Es wurde nunmehr eine salzsaure Auflösung von 10 Granen Eisenoxyd hinzugesetzt, der erhaltene Niederschlag betrug $12 \frac{1}{2}$ Grane benzoesaures Eisenoxyd, welche geglüht $8 \frac{1}{4}$ Grane Eisenoxydul gaben. Die übrige Auflösung, mit kohlensäuerlichem Kali vollkommen niedergeschlagen, gab $20 \frac{1}{4}$ Gran eines ziemlich lockern, bräunlichen, durchs Trocknen noch bräunlicher werdenden Niederschlages. Auch hier mochte ein harziger Rückhalt der Benzoesäure zur Färbung beigetragen haben.

Achter Versuch.

Eine gleiche Portion der Auflösung wurde mit kohlensäuerlichem Natrum bis zur Erscheinung weisslicher Flocken neutralisirt, und hierauf eine Auflösung von *weinsteinsaurem Kali* hinzugesetzt.

a.) Es erschien im ersten Augenblicke kein Niederschlag, erst in der Kälte setzten sich zuerst allmählig vollkommen weisse, seidenartig glänzende, sehr zarte Krystalle in Form von länglichen vierseitigen und

sechseitigen schmalen Tafeln ab, die zum Theil auch als sechseitige Säulen mit zwei breiten Seitenflächen erschienen — ihre ganze Menge betrug 27 Grane, und nach allen Versuchen, die ich mit einem kleinen Theile derselben, da der größte Theil durch ein Versehen der nähern Untersuchung entzogen worden war, anstellen konnte, verhielten sie sich als *reiner Weinstein*; —

b.) auf sie folgte ein zweiter Anschufs von gelblicher Farbe; die sehr kleinen Krystalle erschienen unter dem Microscope als vier- und sechseitige Säulen mit zwei breitem Seitenflächen, und mit zwei auf diesen aufsitzenden Flächen zugeschärft, die zum Theil so weit ausgedehnt waren, daß die Krystalle ein octaedrisches Aussehen erhielten. Bei genauerer Untersuchung verhielt sich dieser krystallinische Absatz als *weinsteinsaures Mangan*; mit Wasser gekocht verhielt es sich völlig wie das *benzoesaure Eisen*, es wurde nämlich theilweise zersetzt, der größere Theil der Säure mit einem Theil des Oxyds löste sich auf, und ein Rückstand mit Ueberschufs von Braunsteinoxid blieb unauflöst, übrigens zeigten die Reagentien in diesem gelblichen weinsteinsäuren Mangan keine Spur von *Eisenoxyd*. Insbesondere war der Niederschlag aus der *salzsauren Auflösung* des durch Glühen aus diesem weinsteinsäuren Mangan erhaltenen Manganoxyds mit blausaurem Eisenkali *weiß*, und nur später farbte sich die daneben stehende Flüssigkeit *blaulich grün*.

Neunter Versuch.

Eine Auflösung des Mangans in Salzsäure wurde mit Salpetersäure von 1,051 specifischem Gewicht

versetzt, und *blausaure* (Eisen) *Kali*-Lösung hinzuge-
gethan. Es sonderte sich ein brauner Niederschlag
ab, der aber durch reichlich zugesetztes Wasser sich
vollkommen auflöste. Wurde die *blausaure Eisen-*
kali-Lösung zuerst zur Auflösung des Mangans in
Salzsäure hinzuge-
gethan, so löste sich auch dann der
bereits gebildete Niederschlag in Salpetersäure unter
reichlichem Zugießen von Wasser wieder auf. Diese
Lösung hatte eine gelbliche Farbe. Gesättigtes koh-
lensaures Kali schied in der Kälte nichts daraus ab,
durch Aufkochen und Abrauchen trennten sich erst
die *bräunlichen Flocken* des Manganoxyds. Wurde
zu dieser gelblichen Lösung auch nur ein Tropfen
von schwefelsaurer, oder salzsaurer Eisenoxydauf-
lösung hinzuge-
gethan, so entstand sogleich ein Nieder-
schlag von Berlinerblau.

Aus diesen Versuchen ergeben sich folgende
Resultate:

1.) Die von Vauquelin vorgeschlagene Methode,
das Eisenoxyd von Manganoxyd durch *vollkommen*
kohlensaures Kali zu trennen, ist unsicher, da selbst
in der gewöhnlichen Temperatur das Braunsteinoxyd
zum Theil dadurch abgetrennt wird (dritter Versuch).

2.) Die von Bergman vorgeschlagene Methode,
durch Niederschlagung aus einer Auflösung beider
Oxyde in überschüssiger Salpetersäure, vermittelt
des blausauren Kalis und Verdünnung mit Wasser,
das Manganoxyd von dem gebildeten Berlinerblau
abzutrennen, ist allerdings anwendbar (neunter
Versuch).

3.) Der Niederschlag, den das blausaure (Eisen)
Kali in einer salzsauren Auflösung des reinen Man-

ganoxys bildet, ist wenigstens im Anfange vollkommen *weiss*, und wenn sich nachmals etwas *Blauliches* zeigt, so rührt es wohl von der allmählichen Färbung des aus dem *blausauren Eisenkali* mit niedergefallenen *weissen blausauren Eisenoxyduls* her. Wenn daher Bergman behauptet *), daß der Niederschlag aus der Manganauflösung im Anfange *blau*, bald aber mit *gelber* Farbe niederfalle, und daher getrocknet wegen der Vermischung dieser beiden Farben *grünlich* erscheine, so mag dieß von einer Verunreinigung des Mangans mit Eisen hergerührt haben. Ein ähnlicher kleiner Rückhalt von Eisenoxyd mag in Klaproths Versuchen die *Leinbluthenfarbe*, die der Niederschlag gleich *anfänglich* zeigte, hervorgebracht haben, denn, wie schon bemerkt, ist der Niederschlag des ganz *reinen Mangans* im Anfange *vollkommen weiss*, und erst nach und nach entwickelt sich etwas von *blaulicher Tinte*. Nach Proust soll der Niederschlag des Mangans mit dem *blausauren Eisenkali pfirsichblühroth* seyn **). Diese von allen übrigen Angaben so auffallend abweichende Behauptung hat eine zu große Autorität für sich, um sie ohne weiters als grundlos verwerfen zu können. Auch Vauquelin erhielt, als er die salpetersaure Auflösung des phosphorsauren Eisenmangans bis zur Trockne abgeraucht und dann wieder in destillirtem Wasser aufgelöst hatte, durch das *blausaure Eisenkali* einen Niederschlag von *Lila*, oder vielmehr von *Pfirsichblüthfarbe*, stellte auch mit diesem Nie-

*) De Cobalto. Op. Vol. IV. 378.

**) Thatsachen zur Geschichte des Braunsteins, in *Gehlens Journ. der Chemie und Physik*. III. 579.

derschlage einige Versuche an, ohne sich indessen über seine Natur weiter zu erklären *), und Klaproth bemerkte bei Untersuchung der Auflösung des *strahligen Graubraunsteinerzes* von Ilfeld in Salzsäure mit verschiedenen Reagentien, daß das blausaure Eisenkali einen *pfirsichblüthfarbenen* Niederschlag bewirkt habe **). Ich erhielt gleichfalls bei Untersuchung eines *Bleyschweifes* aus einer Auflösung, die, nach Wegschaffung des Bleyes durch Salpetersäure, mit Salzsäure gemacht war und welche Mangan enthielt, mit *blausaurem Eisenkali* einen *pfirsichblüthfarbenen* Niederschlag. Woher diese Anomalie rührte, wage ich jetzt noch nicht zu entscheiden, kaum möchte ich diese Farbe einem Rückhalte an *Kupfer* zuschreiben, welcher nach Johns Bemerkung ***) sie allerdings verursachen könnte — ich habe die Analyse dieses Bleyschweifes von neuem vorgenommen, und werde zu seiner Zeit die Resultate derselben in diesem Journale mittheilen. Auf jedem Fall verdient die Sache alle Aufmerksamkeit — es wäre möglich, daß eine *besondere Oxydationsstufe* des Mangans diese Farbe verursachte — möglicher Weise könnte auch ein Rückhalt von einem andern noch unbekannten Metall, wenigstens in jenem Bleyschweif, wie ich nach andern Versuchen einigen Grund zu schließen habe, im Spiele gewesen seyn. So viel können wir aber behaupten, daß die Angabe Prousts wenigstens für die gewöhn-

*) Ann. de Chymie. XLI. S. 242.

**) Beyträge VI. 306.

***) Gehl. Journal für Chemie und Physik. III. 452.

liche Oxydationsstufe des Mangans *unrichtig* ist, daß sie nicht als Regel angenommen werden kann, um als solche in Lehrbücher aufgenommen werden zu können, wie Stromeyer in seinem sonst so trefflichen Lehrbuche *) gethan hat — der Niederschlag des Mangans mit dem blausauren Eisenkali ist vielmehr im gewöhnlichen Falle *weiß*.

4.) Die Scheidung des Mangans von Eisen durch *weinsteinsaures Kali* ist nicht ganz sicher, weil das *weinsteinsaure Mangan* ziemlich auflöslich in Wasser ist.

5.) Die *bernsteinsauren* und *benzoesauren Neutralsalze* führen gleichmäßig zum Zweck. Wenn von Abtrennung des Eisenoxyds aus Auflösungen, die ausser dem Manganoxyd noch andere Metalloxyde oder Erden enthalten, die Rede ist, so gebührt unstreitig von diesen beiden Gattungen von Salzen derjenigen der Vorzug, die am ausschließendsten das Eisenoxyd niederschlägt, und mit den übrigen Metalloxyden und Erden auflösliche Verbindungen bildet. Um diesen Punkt zu entscheiden, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, welche folgende Resultate gaben:

a) Salzsaurer, salpetersaurer, essigsaurer Baryt, salzsaurer, salpetersaurer, essigsaurer Kalk wurden aus ihren Auflösungen so wenig durch *benzoesaure* als *bernsteinsaure Neutralsalze* gefällt.

b) *Salzsaure* und *salpetersaure Thonerde* wurde durch das *benzoesaure Natrum* aufs reichlichste mit *weißer* Farbe gefällt, und zugesetzte Salpetersäure löste den Niederschlag nicht wieder auf.

*) Grundriß der theoret. Chemie II. 534.

- *Bernsteinsaures Natrum* machte einen viel geringern gleichfalls *weißen* Niederschlag, der durch die Salpetersäure wieder aufgelöst wurde.
- c) Eine etwas concentrirte Auflösung von *Alaun* wurde durch *benzoesaures Natrum* weiß gefällt; der Niederschlag war Benzoesäure, welche in der Menge Wasser nicht aufgelöst bleiben konnte. — *Bernsteinsaures Natrum* brachte keinen Niederschlag darin hervor.
- d) *Brechweinstein - Auflösung* wurde durch keine von beiden gefällt.
- e) *Essigsäure Bleiauflösung* wurde durch beide mit weißer Farbe gleich reichlich gefällt.
- f) *Salpetersäure Bleiauflösung* wurde durch *bernsteinsaures Natrum* ziemlich reichlich mit weißer Farbe gefällt, doch löste sich der zuerst entstehende Niederschlag in der freien Säure wieder auf — durch *benzoesaures Natrum* entstand dagegen *kein Niederschlag*, auch nachdem die freie Säure durch Ammonium bis zur entstehenden reichlichen Trübung weggenommen war.
- g) *Salzsaure* sowohl oxydirte als oxydulirte *Zinnauflösung* wurden durch beide reichlich gefällt.
- h) *Schwefelsäure Kupferauflösung* wurde durch *bernsteinsaures Natrum* kaum merklich im Anfange getrübt, nach und nach setzten sich aber *satt smaragdgrüne* etwas ins Blauliche sich ziehende Körner ab — durch *benzoesaures Natrum* veränderte sich die Farbe schnell ins *hellgrüne*, und es setzte sich ein ziemlich reichlicher *nadel-förmiger* sehr hellgrüner Niederschlag von *benzoesaurem Kupfer* zu Boden.

z) oxydulirte salpetersaure Quecksilberauflösung wurde durch beide reichlich gefällt, doch reichlicher durch benzoesaures Natrum, mit graulicher Farbe, die allmählig dunkler wurde, mit weißer Farbe hingegen durch das bernsteinsaure Natrum.

k) Salpetersaure Silberauflösung wurde durch beide mäßig gefällt — der durch *bernsteinsaures Natrum* hervorgebrachte Niederschlag wurde allmählig dunkelbeinahe schwarz — der durch *benzoesaures Natrum* hatte erst eine *hellkarmoisinrothe* Farbe, die allmählig dunkler, endlich schwärzlich violett wurde. Diese letztere Auflösung könnte demnach als ein Reagens für *Benzoessäure* dienen.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, daß, aus dem obigen Gesichtspunkte betrachtet, beide Gattungen von Salzen ohngefähr auf gleicher Linie stehen.

*Das atmosphärische Gas ist keine chemische
Verbindung,*

sondern.

*ein zur chemischen Verbindung strebendes
Gemenge*

des

Stickstoff- und Sauerstoffgases.

Vom

Professor DÖRRER, in Jona.

Es ist nichts seltenes, daß man bei der genauesten und oft wiederholten chemischen Untersuchung eines aus 2 oder mehreren heterogenen Dingen bestehenden Körpers, der alle Eigenschaften einer homogenen Zusammensetzung darbietet, nicht erfahren kann, ob die in der untersuchten homogenen Masse aufgefundenen Stoffe mit einander gemengt, gemischt, oder nur durch innere, noch nicht herausgetretene, wechselseitige Anziehung aussen aneinander gebunden waren — ein Fall, der am ersten dann leicht eintritt, wenn man nicht sorgfältig genug, oder wohl gar nicht, die Dichtigkeit (das specif. Gewicht) und andere Eigenschaften der Masse mit denen der, aus dieser durch Zerlegung erhaltenen, Grundstoffe verglichen hat. Auf solche Schwierigkeiten, nämlich streng zu bestimmen, ob die Zusammensetzung irgend

eines Körpers eine mechanische, oder eine erst chemisch werden wollende (eine Auflösung) oder endlich eine vollendete chemische sey, stößt man sehr oft bei Untersuchung der Irden *) und der gemengten, oder gemischten Gasarten, besonders des atmosphärischen Gases. Wie oft hat man dieses nicht schon untersucht, zuerst in der Absicht das qualitative und dann das quantitative Verhältniß seiner Bestandtheile und endlich die Art des Verbundenseyns dieser zu erforschen! und doch wissen wir noch nicht (oder wollen es, wie es scheint, nicht wissen und bekennen) wie letzteres ist; denn bald erklärt man das atmosphärische Gas für ein Gemeng bald für eine chemische Verbindung (von Stickstoff und Sauerstoff), ohne sowohl für die eine als für die andere Annahme rechtfertigende und zureichende Gründe heizubringen. Zwar berufen sich die der letzten Annahme Zugethanen auf die von *Berthollet*, *Humboldt* und *Gay-Lussac* gemachten Erfahrungen, daß das Verhältniß der Bestandtheile des atmosphärischen Gases an verschiedenen Orten und in verschiedenen Höhen stets dasselbe sey, und schließen, daß, wenn die Luft ein mechanisches Gemenge wäre, in größern Höhen der Gehalt an Stickstoffgas, wel-

*) So nennt mein Freund Hr. Hofr. Oken die Mineralkörper überhaupt und gewiß mit Recht, weil das Wort „Mineral“ ein (metallisches) Erz, nicht aber einen (metallfreien) Stein, oder eine mineralogische Erde bezeichnet. Mehrere neugeschaffene Worte für andere Gegenstände der Naturgeschichte, die uns sehr Noth thun, finden sich in der von diesem Gelehrten bearbeiteten Naturgeschichte, welche bereits gedruckt wird.

ches specif. leichter als das Sauerstoffgas ist, größer als in niedern Gegenden seyn, und (da mehrere Ursachen an verschiedenen Orten und in verschiedener Menge unaufhörlich thätig sind, den Sauerstoffgehalt der Luft zu vermindern) das Verhältniß des Sauerstoffgases zum Stickstoffgas nothwendig verändert werden müßte. Wie unzulänglich für diesen Fall obige Berthollet - Humboldt - Gay - Lussac'schen Erfahrungen sind, das zu beweisen, was sie beweisen sollen, und wie unrichtig die eben angeführten Schlüsse sind, ergibt sich aus einer Reihe von Versuchen, welche Berthollet (s. die Memoir. d'Arcueil, Vol. II. S. 465) über das Vermengen der Gasarten angestellt hat, woraus hervorgeht, daß alle Gasarten das Vermögen besitzen, sich einander, wenn sie auch ein sehr verschiedenes specif. Gew. besitzen, selbst ohne Bewegung aufzulösen oder zu vermengen, und daß, wenn die Auflösung oder das Gemenge einmal zu Stande gekommen ist, nachher keine Trennung wieder erfolgt. Wir müssen daher mit Thomson annehmen, daß die Gasarten sich nicht allein wechselseitig zurückstoßen, sondern sich gleichfalls wechselseitig anziehen (denn würden sie sich nicht zurückstoßen, so würden sie sich *chemisch* zu einem neuen Product mit einander verbinden, und zögen sie sich nicht wechselseitig an, so würden sie sich einander nicht auflösen, sich nicht mit einander vermengen) und hierin (und wenn man will in der beständigen Bewegung, in welche die Luft unaufhörlich, theils durch das Licht, theils durch die stets in ihr auf- und niedersteigenden Wasserdünste und andere Ursachen mehr, gesetzt wird) liegt der Grund, warum das atmosphärische Gas ein constantes Verhältniß behauptet; warum es

nicht in den höhern Regionen stickstoffreicher und in den untern sauerstoffreicher ist; warum die verschiedenen immer thätigen Ursachen, welche (auf der Erde) den Sauerstoffgehalt der Luft vermindern, das Verhältniß des Sauerstoffgases zum Stickstoffgas nicht stören, wenigstens nicht in dem Maasse, daß das Deficit von unsern Eudiometern entdeckt werden könnte. Und es kann auch nie entdeckt werden, weil die Natur unaufhörlich thätig ist, den verminderten Theil des Sauerstoffgases wieder zu ersetzen. — Durch welchen Prozeß dieses geschieht, ist schwer zu sagen, da noch kein Versuch vorhanden ist, welcher uns hierüber belehren könnte. Wahrscheinlich ist das Wasser die Quelle alles Sauerstoffes und Stickstoffes (wenn dieser, wie es immer wahrscheinlicher wird, nichts anderes als oxydirter Wasserstoff ist) welches mittelst eines durch das Licht (das alles desoxydiren, alles metallisiren will und würde, wenn nicht das Wasser dieser Wirkung Schranken setzte) veranlaßten chemisch electrischen Processes in diese beiden Stoffe zersetzt wird.

Durch die Dalton - Berthollet'schen Versuche wäre also schon dargethan, wie die Bestandtheile des atmosphärischen Gases nicht chemisch (aber auch nicht mechanisch) sondern nur zur chemischen Verbindung tendirend mit einander verbunden, in einander aufgelöst sind; nur freundschaftlich, noch nicht ehelich, wenn ich mich nach Art der Alten so ausdrücken darf, an einander haften. Nur dann erst vereinigen sie sich chemisch, wann Electricität in sie einschlägt, wodurch ihr entgegengesetzter electrischer Zustand, der ihre frühere Vereinigung hinderte, vernichtet wird. Ich will den Gegenstand noch nicht

verlassen; ich will vielmehr zeigen, daß man, eben noch die vortrefflichen Dalton - Berthollet'schen Versuche vorhanden waren, das nichtchemische Verbundenseyn der Bestandtheile des atmosphärischen Gases hatte wahrnehmen müssen, wenn man sich nur die Mühe gegeben hatte, in die Sache tiefer hineinzuschauen. Es ist bekanntlich eine ausgemachte Wahrheit, daß in allen Fällen, wo chemische Verbindung erfolgt, einige Veränderung in der Dichtigkeit der Zusammensetzung stattfindet: dieß sehen wir, wenn sich Stickstoff- und Sauerstoffgas zu Salpetergas, oder zu oxydirtem Stickstoffgas, Sauerstoffgas und Wasserstoffgas zu Wasser verbinden u. s. w. Allein beim bloßen Vermengen, beim Auflösen der Gasarten in einander ereignet sich keine solche Veränderung, sondern das specif. Gewicht ist und bleibt stets das Mittel des specif. Gewichtes der Gasarten vor der Vereinigung; und ist dieses letztere nicht auch der Fall beim atmosphärischen Gas? hat dieses etwa eine größere Dichte als im Mittel die seiner Bestandtheile? Gewiß nicht und darum hätte man auch das chemische Verbundenseyn der Bestandtheile derselben nicht so geradezu behaupten sollen: denn schon die von de Marty (*Gehlen's Journ. für Chem. u. Phys.* Bd. IV. S. 141 ff.) gemachte Erfahrung, daß ein mit Stickstoffgas gesättigtes Wasser die Eigenschaft hat, der atmosphärischen Luft alles Sauerstoffgas zu entziehen, war geeignet, das Grundlose jener Behauptung gleich sehen zu lassen. Vergleichen wir noch die Eigenschaften des atmosphärischen Gases mit denen des oxydirten Stickstoffgases, welches eine wirklich chemische Verbindung von 50 Sauerstoff und 100 Stickstoff ist und diese wieder mit den Eigenschaften

einer künstlich bereiteten Auflösung von 100 Stickstoffgas und 50 (versteht sich immer dem Volumen nach) Sauerstoffgas, und wir werden gleich entdecken, welcher Unterschied zwischen einer bloßen Gasauflösung und einer chemischen Gasverbindung obwaltet:

Atmosphärisches Gas.

a) Ist farbenlos, durchsichtig und permanent elastisch;

b) 100 C.Z. desselben wiegen bei 30'' Barometerstand und 55° F. 31, 10 Gräns (Engl. Maafs u. Gewicht).

c) Ist geruch- und geschmacklos.

d) Ist fähig, das Brennen brennbarer Körper bei einer Temperatur, die (bei vielen) noch weit nicht ans Glühen gränzt, zu bewirken.

e) Ist fähig, die Respiration bei Menschen und Thieren für ihr ganzes Leben zu unterhalten, das Einathmen desselben veranlaßt keine be-

Oxydirtes Stickstoffgas.

a) desgleichen.

b) 100 C.Z. desselben wiegen bei 30'' Barometerstand und 55° F. 50, 20 Gräns (Engl. Maafs und Gewicht).

c) Besitzt einen süßen angenehmen Geschmack.

d) Ist ebenfalls fähig, das Brennen brennbarer Körper zu bewirken, jedoch müssen sich diese, wenn das Brennen in diesem Gas erfolgen soll, im Zustande des Glühens befinden.

e) Kann nur auf eine kurze Zeit (4 Minut. lang) die Respiration unterhalten, das Einathmen desselben vermehrt die Thätigkeit der Muskel-

Atmosphärisches Gas.

sondere Veränderung im lebenden Organismus.

- f) Wird vom Wasser in geringer Menge absorbiert und zum Theil seines Sauerstoffes (ganz wenn das Wasser mit Stickstoffgas gesättigt ist) beraubt. Das Wasser bleibt geschmacklos.
- g) Verliert durch Behandlung mit Salpetergas, mit Schwefelalkaliauflösung, mit Bleiamalgam gänzlich seinen Sauerstoff.
- h) Wird von den Alkalien nicht verändert, oder angezogen.

Oxydirtes Stickstoffgas.

kraft und bringt ein lebhaftes Gefühl von Frohlichkeit hervor, welches bis zur Trunkenheit gehen kann.

- f) Wird vom Wasser sehr begierig und in grosser Menge absorbiert und ertheilt diesem einen süßlichen Geschmack.
- g) Wird vom Salpetergas, vom Schwefelalkaliauflösung, vom Bleiamalgam nicht verändert.
- h) Verbindet sich mit dem Kali und Natron zu eigenthümlichen krystallisirbaren Verbindungen, welche Davy *nitroxys* nennt.

Genau wie das atmosphärische Gas verhält sich eine künstlich bereitete Auflösung von 50 Theilen Sauerstoffgas in 100 Theilen Stickstoffgas, deren specif. Gewicht das Mittel des der beiden Gasarten vor ihrer Vereinigung ist, nur mit dem Unterschiede, daß das Verbrennen brennbarer Körper in diesem lebhafter

als in jenem erfolgt (weil mehr Sauerstoffgas vorhanden ist) und unterscheidet sich daher von dem oxydirten Stickstoffgas eben so auffallend wie das atmosphärische Gas von diesen, was vorzüglich in die Augen fällt, wenn man die verschiedenen Eigenschaften und das verschiedene Verhalten gegen andere Potenzen beider zum Vergleich gebrachter zusammengesetzter Gasarten, a, b, c, d, e, f, g und h vergleichend zusammenstellt. Hieraus folgt, daß die Bestandtheile des atmosphärischen Gases, weil solche wie sich ergeben hat, nur neben einander liegen, aber gleichzeitig zur gegenseitigen chemischen Durchdringung tendiren, nicht chemisch mit einander noch verbunden, sondern gemengt, in einander aufgelöst sind und nur ein nach chemischer Vereinigung strebendes, folglich nur eine chemische Verbindung werden wollendes Gemeng ausmachen. Zugleich folgt, wie nothwendig es ist, *mechanische Zusammensetzung* oder *Verbindungen* von *mechanischer, chemisch werdenwollender Verbindung* (*Auflösung*) und diese von *vollendeter (ganzer) chemischer Verbindung* zu unterscheiden, wenn wir unsern chemischen Schülern *Berthollet's* Lehrsätze klar machen wollen. Und wirklich finden sich diese 3 Arten von Verbindungen in starren, flüssigen und luftigen Natur- und Kunstkörpern, und wir müssen sie in Zukunft beachten und aussprechen da wo wir sie gefunden haben, damit unser erlangtes Wissen nicht Halbwissen und am Ende es nöthig werde, viele Arbeiten wieder von vornen anzufangen. Eine solche von vornen wieder angefangene Arbeit ward mir durch Wiederholung einiger von *Humboldt* (*Annal. de Chim.* Vol. XXVIII. p. 162) und *Morozzo* (*Journ.*

de Phys. Vol. XXVII. p. 205) angestellten Versuche welche diesen Naturforschern das Resultat gaben, daß ein künstlich bereitetes atmosphärisches Gas durch Salpetergas stärker vermindert werde und die Flamme und das thierische Leben länger unterhalte, als eine gleiche Menge (natürlicher) atmosphärischer Luft, und woraus sie den Schluß zogen: die atmosphärische Luft müsse ihre Bestandtheile chemisch mit einander verbunden enthalten, und es könne ihr nicht durch Salpetergas u. s. w. aller Sauerstoff entzogen werden. Bei mir haben sich diese Versuche, wenn ich die atmosphärische Luft aus Stickstoffgas und Sauerstoffgas künstlich in einem Verhältniß wie 4:1 zusammensetzte (in diesem Verhältniß ist die Luft meines Laboratoriums gemischt) *) nicht bestätigt, das Salpetergas absorbirte von dem künstlichen Gas nie mehr und weniger als von dem natürlichen, und ein Licht brannte im ersteren nicht länger und kürzer als im letzteren. Der Grund von der Verschiedenheit der Resultate meiner und der Versuche Humboldt's und Morozzo's kann blos darin gesucht werden, daß man zu jener Zeit, wo diese beiden Naturforscher ihre Versuche anstellten, noch nicht hinlänglich genug von dem Verhalten des Salpetergases gegen Sauerstoffgas (worüber uns erst *Gay-Lussac* Licht gegeben hat, und dem quantitativen Bestandtheilverhältnisse der atmosphärischen Luft unterrichtet war.

Dieser kleine Aufsatz sey die Veranlassung (der Anfang) zu einer größern umfassenden Arbeit, die ich mir vorgenommen habe, um zu zeigen, daß es zwischen mechanischen und chemischen Verbindungen noch Zwischengrade ($\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ (und ganze) chemische Verbindungen) giebt.

*) Vergl. übrigens d. J. Bd. IV. S. 127 f. Note. d. H.

V e r s ü c h e

über die

Wirkung verschiedener Gasarten auf das Quecksilber ohne Temperatur-Erhöhung,

VON

A. VOGEL, in Paris *).

Die Veränderungen, welche das Quecksilber bei dem Zutritte der atmosphärischen Luft erleidet, sind so allgemein bekannt, daß fast alle Chemiker nur eine Meinung über diesen Gegenstand zu hegen scheinen. Dessen ungeachtet findet man in verschiedenen chemischen Schriften, Stellen, welche offenbar mit einander in Widerspruch stehen.

So sagen z. B. die Herren Klaproth und Wolff **): *daß das Quecksilber sich an der Luft nicht verändert, wofern nicht zugleich Wärme angewandt*

*) Den Lesern dieses Journ. ist der Hr. Verf. durch mehrere französ. Aufsätze namentlich den über den *Milchzucker* (s. Bd. 2. S. 342) hinreichend bekannt. Gegenwärtige Abhandlung wollte er, als Deutscher, zunächst in deutscher Sprache schreiben und dieser Zeitschrift, woraus er selbst nicht selten Abhandlungen für französische Journale zu übersetzen pflegt, zur Bekanntmachung gefällig mittheilen.
d. H.

**) S. Chem. Wörterb. Th. 4. S. 173.

würde; daß Boerhave 1 Pf. Quecksilber über 15 Jahre auf einem Ofen dessen Hitze über 100° Fahrenheit betrug, erhalten habe, ohne daß sich eine Spur von Oxydation gezeigt; daß, wenn das Quecksilber an der Luft seinen Glanz verliert und sich mit einem schwarzen Häutchen überzieht, dieses auf die Gegenwart fremder Metalle deute.

An einem andern Orte *) sagen dieselben Chemiker: Wird Quecksilber der Wirkung der Luft ausgesetzt, so überzieht sich die Oberfläche desselben mit einem schwärzlichen Häutchen. Wird dieses, so wie es gebildet worden, hinweggenommen, so bildet sich ein neues und so fort, so daß nach und nach das Metall ganz in ein dunkelgraues Pulver verwandelt wird.

Nach Fourcroy **) und Thomson ***) ist das graue Häutchen, welches sich auf der Oberfläche des Quecksilbers bildet, eine Verbindung des Metalls mit dem Sauerstoff der Atmosphäre.

Boerhave verschaffte sich das graue Pulver indem er eine kleine Menge Quecksilber in einer geraumigen Flasche verschloß, die er an dem Flügel einer Windmühle befestigte. Endlich Wasserberg ****) bereitete den sogenannten Quecksilber-Mohr, indem er das Metall mit Sauerstoffgas, oder mit Wasser schüttelte.

*) S. Chem. Wörterb. Th. I. S. 24.

**) S. Systeme des connoissances chim.

***) S. Systeme de chimie.

****) S. Instit. chem. T. 2. S. 26.

Seit der Epoche, wo die Lehre Lavoisiers sich fast überall verbreitete, wurden Phenomene dieser Art in die Reihe der Oxydationen geordnet und die Sache bedurfte keiner weitem Prüfung.

Ich selbst würde diesen Gegenstand, der gewissermassen auf den Stützen des ganzen französischen Lehgebäudes ruht, nicht wieder vorgenommen haben, wenn ich nicht zu andern Versuchen Quecksilberoxyd, auf diese Art bereitet, nöthig gehabt hätte *).

Um diese Oxydations-Versuche zu wiederholen, war es nothwendig, ein reines Quecksilber anzuwenden, welches ich durch Erhitzung des rothen Quecksilberoxyds, oder indem ich den Sublimat durch kautisches Kali und Wärme zerlegte, erhalten habe. Ich habe nicht gewagt das Quecksilber, welches von der Zersetzung des Zinnobers durch Eisen erhalten wird, anzuwenden, indem dieses nach Hildebrandt einige Spuren von Schwefel und sogar Eisen enthalten soll.

Versuche:

In eine Flasche mit eingeriebenem Stöpsel versehen und einen Litre fassend, schüttete ich eine Unze reines Quecksilber; die Flasche verküttet und in einem Cylinder von Eisenblech wohl verschlossen, an der Achse des Rades einer Cabriole befestigend, welche alle Tage von Paris nach Versailles

*) Schon im Jahr 1806 habe ich gezeigt, daß das Quecksilber mit frischem Fette vereinigt, sich nur in sehr feinen metallischen Kügelchen befindet, was ich im Jahr 1810 durch neue Versuche völlig ausser Zweifel setzte, diese Thatsache zugleich auf andere medicinische Präparate ausdehnend. *Sⁱ Annal. de chim. Bd. 58 u. 74.*

ging. Nach Verlauf von 6 Tagen nahm ich die Flasche ab, das Quecksilber war fast eben so glanzend, wie das welches nicht dieselbe Operation erlitten hatte. Ich eröffnete die Flasche, welche ich mit der Oeffnung senkrecht in die Quecksilber - Wanne getaucht hatte, aber das Metall der Wanne trat nicht in die Flasche und es war keinesweges eine Absorption bemerkbar.

Ich wiederholte denselben Versuch mit der nämlichen Menge Quecksilber; statt der atmosphärischen Luft bediente ich mich aber des Sauerstoffgases. Die Flasche wurde ebenfalls in einen Cylinder von Eisenblech verschlossen und alsdann 6 Tage am Rade einer Miethkutsche befestigt, die auf dem Pflaster von Paris rollte. Nach Verlauf dieser Zeit hatte das Quecksilber auch nicht das Mindeste von seinem Glanze verloren, auch war durchaus keine Verminderung des Sauerstoffgases zu bemerken. Ich fand in der Flasche dieselbe Menge Sauerstoffgas unverändert mit allen seinen Eigenschaften versehen. Diese Versuche wurden auf eine ähnliche Art wiederholt, nur anstatt der Luft, oder des Sauerstoffgases, Stickgas, Wasserstoffgas und kohlensaures Gas angewandt. Das Quecksilber erlitt auch auf diese Art keine Veränderung, und die verschiedenen Gasarten wurden nicht im mindesten absorbirt.

Obgleich diese Resultate ziemlich entscheidend zu seyn schienen, so fürchtete ich dennoch, daß die Capacitat der Flaschen, so wie die Bewegung des Rades, nicht hinreichend gewesen seyn möchten, um das Quecksilber in den Oxydationsstand zu setzen.

Ich wiederholte daher den Versuch mit einer Flasche von 3 Litres Inhalt mit reinem Sauerstoff-

gas, durch oxygenirt salzsaures Kali bereitet, und 2 Unzen Quecksilber. Ich liefs die wohlverkittete Flasche während 6 Tagen unter meinen Augen schütteln *). Nach Verlauf dieser Zeit hatte das Quecksilber nichts von seinen äufsern Eigenschaften verloren, und vom Sauerstoffgas war nichts absorbirt worden.

In allen diesen Versuchen trug ich Sorge, daß die Flasche, so wie das Quecksilber und die Gasarten, in ziemlich trockenem Zustande waren; denn, wenn diese Substanzen sehr feucht sind und vorzüglich, wenn man etwas Wasser hinzuschüttet, so nehmen die Phänomene eine ganz andere Wendung.

Gleiche Theile Quecksilber und Wasser wurden in einer kleinen Flasche mit Luft geschüttelt. Schon nach einigen Minuten war alles Metall in ein graues Pulver verwandelt; die specifische Schwere einiger Theile dieses Staubes war dermassen vermindert, daß sie auf der Oberfläche des Wassers schwamen. Diese graue pulverige Masse war indeß nichts anders als fein vertheiltes und mit Wasser vermischtes Quecksilber. Man kann sich hievon sehr leicht überzeugen, wenn man sie auf weißes Löschpapier legt;

*) Am bequemsten kann man sich wohl der bei den Mühlen angebrachten Vorrichtungen zum Schütteln des Beutels, wodurch das Mehl gestäubt wird, bedienen. Die Bewegung ist hiebei ungemein heftig. Auf diese Art stellte ich vor mehreren Jahren aus dem in Gehlens Journ. Bd. 4. S. 279. angegebenen Gesichtspunct Versuche an, nicht um oxydirtes sondern um hydrogenirtes Quecksilber zu erhalten, die aber durch einen Zufall unterbrochen wurden.

das Wasser wird plötzlich eingesogen und das Quecksilber in wenigen Augenblicken metallisch glanzend.

Wenn man indeß das Quecksilber mit ein wenig Wasser mehrere Stunden hindurch schüttelt, so bildet sich ein schwarzes Pulver, welches nicht den metallischen Glanz wieder annimmt, wenn man es auf weißem Löschpapier trocknet. Obgleich ich in diesem Pulver mit der Lupe eine Menge kleiner Kügelchen bemerkte, so konnte ich mich doch nicht überzeugen, daß alles Quecksilber in metallischem Zustande vorhanden war, und ich muß gestehen, daß die Natur dieser schwarzen Masse mich sehr in Verlegenheit setzte. Durch ein langes Schütteln bewirkt man die Entstehung dieses Pulvers, welches man aus dem abgegossenen Wasser durch Ruhe erhalten kann. Dieses schwach getrocknete Pulver, in einer kleinen mit gekrümmter Röhre versehenen Retorte bis zum Schmelzen des Glases erhitzt, ließ keine Spur von Sauerstoffgas entwickeln, und doch hatte sich im Halse der Retorte metallisches Quecksilber sublimirt *).

*) Bekanntlich betrachtete *Priestley* das durch Schütteln des Quecksilbers mit Wasser erhaltene graue Pulver als *hydrogenirtes Quecksilber* (s. *Gehlen's Journ. d. Chem. Phys. und Mineral.* Bd. 4. S. 279). Allerdings ist auch die Bildung eines hydrogenirten Quecksilbers aus galvanischem Gesichtspuncte zu erwarten, wenn auch nur äußerst wenig eines andern minder edlen Metalls dem Quecksilber beigemischt war, da, wie aus den galvanischen Combinationen (*Gehlen's Journ. d. Ch. Ph. u. Mineral.* Bd. 7. S. 560 f.) bekannt ist, vorzüglich die Größe der Fläche des negativ electrischen Metalls, nicht des in der Kette oxydirt werdenden, (das vergleichungsweise nur wenig seyn kann) die Stärke der

Indem ich mit diesen Versuchen beschäftigt war, fiel mir eine Abhandlung von Hrn. Ruhland in die Hände *), welcher behauptet, daß die Bindung des Sauerstoffes nicht ohne Hülfe des Wassers statt haben kann, daß ein sich oxydirender Körper Wasser aufnimmt und fixirt. Ohne hier die Meinung Ruhlands widerlegen zu wollen, wiederholte ich mit der größten Sorgfalt den Versuch mit Sauerstoffgas, Quecksilber und Wasser, welches zuvor mit Sauerstoffgas gesättigt war. Es bildete sich bald das neue Pulver (fein zertheiltes Quecksilber) und nach langem Schütteln ein wenig schwarzes Pulver. Obachtet dieser Phänomene war doch keine Spur von Sauerstoff absorhirt worden. So oft die beiden Bedingungen erfüllt wurden, daß das Wasser vorher

electrischen Wirksamkeit und des dabei auftretenden chemischen Processes bestimmt. *Brugnatelli* bemerkt (*Gehlens Journ.* Bd. 1. S. 84 f.) daß das Wasser durch Schütteln mit Quecksilber alkalische Eigenschaften erhalte, was, soferne dasselbe nicht absolut rein ist, aus der Zerlegung in ihm enthaltener Salztheile, mittelst galvanischer Kette, leicht erklärlich ist. Es fragt sich sogar, ob nicht auch bei ganz reinem Quecksilber (was wir so nennen) wie bei chemisch reinem Zinke (in *Jägers* Versuchen) galvanische Ketten entstehen. Auch hat schon *Jäger* bei dieser Gelegenheit die alkalischen Eigenschaften des Wassers, worin eine Zinkstange einige Zeit hindurch lag, angemerkt. Dieses Alkali erinnert aber an den Hydrogen-Pol der galvanischen Kette und *Priestley's* Angabe einer Hydrogenirung (nach seiner Sprache Phlogistisirung) des Quecksilbers durch das Schütteln mit Wasser verdient also vorzügliche Beachtung und Prüfung.

d. R. !

*) S. dieses Journ. Bd. I. S. 59 u. 458.

mit Sauerstoff durch ein langes Schütteln vollkommen gesättigt und daß die Flasche unter derselben Temperatur, so wie bei demselben Barometerstand, wieder eröffnet wurde, wo sie verschlossen, habe ich niemals irgend eine Absorption bemerken können.

Dieses schwarze Pulver bildet sich auf dieselbe Art, indem man reines Quecksilber mit Wasserstoffgas, mit kohlensaurem Gas oder Stickgas und ein wenig Wasser schüttelt. Wenn das Wasser vorher mit den gedachten Gasarten gesättigt ist, so findet ebenfalls keine Absorption Statt. Da in allen diesen Fällen das Sauerstoffgas, so wie die andern Gasarten nicht absorbirt wurden, und da sich dessen ungeachtet das schwarze Pulver bildete, so hätte man glauben können, daß sich das Quecksilber auf Kosten des Wassers oxydire und eine Zersetzung dieser Flüssigkeit bewerkstellige.

Ich habe schon angeführt, daß der schwarze Staub, durch die verschiedenen Gasarten gebildet, und in einer Retorte geglüht, keine Spur Sauerstoffgas entwickelt hatte; da aber diese geringen Quantitäten leicht zu Täuschungen Anlaß hätten geben können, so habe ich die Materie auch durch Salzsäure behandelt. Die Säure war aber auch mit Hülfe der Wärme ohne alle Wirkung und in keinem Falle bildete sich auch nur eine Spur salzsaures Quecksilber, was doch hätte geschehen müssen, wenn das Quecksilber im oxydulirten Zustande gewesen wäre.

Da das schwarze getrocknete Pulver in einer Retorte erhitzt, den Hals derselben mit einigen Tropfen Feuchtigkeit anfüllt; so bin ich geneigt anzunehmen,

dafs sich eine Verbindung des Quecksilbers mit Wasser gebildet hat.

Wenn das Quecksilber nicht ganz rein, sondern mit andern Metallen vermischt ist, so bildet sich sehr schnell, durch ein geringes Schütteln, eine schwarze staubige Materie, welche aber von einer ganz andern Natur ist. Ein Amalgam aus 99 Theilen Quecksilber und 1 Th. Blei ist schon merklich weniger flüssig, wie das reine Quecksilber; ich habe es in einer mit atmosphärischer Luft angefüllten Flasche geschüttelt, wo sich schon nach einigen Minuten eine schwarze pulverige Masse gebildet hatte, welche die innern Wände der Flasche bedeckte. Die schwarze pulverige Schicht von Quecksilber durch Wasser abgesondert löset sich gänzlich in Salzsäure auf und bildet salzsaures Blei.

Ein Zusatz von 0,1 Zinn oder Wismuth haben mir dieselben Resultate dargeboten.

Da ein hundert Theilchen der eben genannten Metalle der Flüssigkeit des Quecksilbers schon beträchtlichen Eintrag thut, so wiederholte ich die Versuche mit einem Amalgam von 998 Th. Quecksilber und 2 Th. Blei, Zinn oder Wismuth. Dieses Amalgam hatte alle äufsern Eigenschaften des Quecksilbers und man hätte es beim ersten Anblick für reines Metall halten sollen. Es war aber nur ein sehr geringes Schütteln erforderlich, mit oder ohne Wasser, um ein schwarzes Oxyd der zugesetzten Metalle zu bilden.

Man kann mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit vermuthen, dafs die Chemiker oft durch die schnelle Bildung dieser schwarzen Materie getäuscht worden sind, indem sie selbige einer Oxydation des Queck-

silbers zuschrieben; denn ich habe das im Handel vorkommende Quecksilber zu wiederholten malen mit Luft und Wasser geschüttelt, schwarzes Pulver bildete sich jedesmal in geringerer Menge, aber nach einer 4ten Operation war seine Bildung kaum noch hervorzubringen ohne ein sehr langes und anhaltendes Schütteln.

Bei dieser Gelegenheit muß ich bemerken, daß schon Priestley dieses Mittel mit gutem Erfolg angewandt hat, um das Quecksilber von den fremden Metallen zu reinigen. Durch Schütteln verwandelte sich die beigemischten Metalle in ein schwarzes Oxyd und das Quecksilber wird, nach Guyton, wo nicht ganz rein, doch bei weitem reiner.

Wirkung des Salpetergases.

Reines und so lange gewaschenes Salpetergas bis daß es nicht mehr das blaue Lackmuspapier röthete, wurde lange mit Quecksilber in einer Flasche geschüttelt, ohne die geringste Veränderung dieses Metalls.

Das kochend heiße Quecksilber, in dieses Gas getaucht, entzündete sich nicht, und das Gas wurde nicht zersetzt, in so fern es möglich war den Zutritt der Luft sorgfältig zu vermeiden.

Das Quecksilber mit reinem Salpetergas und ein wenig Wasser geschüttelt, erlitt bald die feine metallische Theilung und nach einem langen Schütteln bildete sich ein schwarzes Pulver, ohne daß eine Absorption des Gases bemerklich war.

Ganz dieselben Phänomene gingen vor mit oxydirttem Stickgas und mit oxydirttem Kohlenstoffgas.

Wirkung des schwefelhaltigen Wasserstoffgases.

Quecksilber, in einer mit Schwefel-Wasserstoffgas gefüllten Flasche geschüttelt, verwandelt sich bald in ein schwarzes Pulver. Ich ersetzte das gebildete Schwefel-Metall durch eine neue Quantität Quecksilber in der Absicht, um das Gas gänzlich zu zersetzen. Hiezu konnte ich aber ohnerachtet des geduldigen ununterbrochenen Schüttelns nicht gelangen. Das Wasserstoffgas hält mit der größten Hartnäckigkeit einige Theile Schwefel zurück, welche man ihm durch bloßes Schütteln mit Quecksilber nicht rauben kann. Es behielt immer den ihm eigenthümlichen Geruch und schlägt beym Verbrennen einige Spuren von Schwefel nieder.

Wirkung des phosphorhaltigen Wasserstoffgases.

Das Quecksilber wurde in einer mit diesem Gase angefüllten Flasche geschüttelt. Nach einiger Zeit hatte sich das Metall mit einer braunen Kruste bedeckt. Das Gas entzündet sich nun nicht mehr beym bloßen Zutritt der Luft; man kann es aber noch durch eine brennende Wachskerze entzünden. Es brennt augenblicklich, wenn man ihm eine Glocke mit oxydirt salzsaurem Gas nähert, und alsdann schlägt sich rothes Phosphoroxyd zu Boden. Kurz dieses zum Theil entphosphorte Gas hatte alle diejenigen Eigenschaften, welche wir an einem andern Gas gefunden und wovon Hr. Bouillon Lagrange und ich die Beschreibung im 64ten Theil der Annales de Chimie gegeben haben.

Eine mit Quecksilber und Phosphor-Wasserstoffgas angefüllte und gut verschlossene Flasche bewahrte ich 14 Tage in einem dunkeln Schranke auf; das Gas hatte nicht die mindeste Veränderung erlitten und entzündete sich noch sehr gut bei der bloßen Berührung der Luft.

Sobald die Flasche den Sonnenstrahlen ausgesetzt wird, so fängt das Gas in wenigen Minuten an sich zu zersetzen; aber die Zersetzung ist niemals total; nur ein Theil Phosphor ist abgeschieden und das zurückbleibende Gas, obgleich es sich nicht mehr durch Berührung der Luft entzündet, brennt noch sehr lebhaft durch einen Strom von oxydirt salzsaurem Gas.

Nach Böckmann soll das phosphorhaltige Wasserstoffgas *gänzlich* durch die Sonnenstrahlen zersetzt werden. Diefß habe ich indess während 8 Tagen mit einem starken Sonnenlicht nicht bewirken können; vielleicht aber hat Böckmann hiezu eine noch längere Zeit angewandt.

Wirkung des oxydirtsalzsauren Gases.

Das Quecksilber, welches in einer mit diesem Gase angefüllten Flasche getragen wird, verliert augenblicklich seinen metallischen Glanz und verwandelt sich in eine feuchte grauliche Masse. Das Gas verliert zu gleicher Zeit seine gelbe Farbe und ist fast gänzlich vom Quecksilber absorbirt.

Ich habe die graue Masse mit kochendem Wasser behandelt, wodurch ich denn bald überzeugt wurde, daß sie aus metallischem Quecksilber, aus salzsaurem Oxydul und aus salzsaurem Oxyd zusammengesetzt war.

Diese nämlichen Salze haben sich gebildet, ob-
 ich das Gas zuvor durch heißen salzsauren
 alk. gut ausgetrocknet hatte, und in diesem Fall
 ich das Phänomen nicht zu erklären, wenn ich
 Davy annehme, daß die oxydirte Salzsäure kei-
 n Sauerstoff enthält *).

Das Quecksilber wurde in einem kleinen eiser-
 n Löffel erwärmt, und kochend heiß in einen mit
 oxydirtsalzsaurem Gas angefüllten Glascylinder ge-
 bracht; das Quecksilber entzündete sich alsbald und
 brannte, wie Davy es angezeigt hat **); mit einer ro-
 then lebhaften Flamme. Die innern Wände des Glas-
 cylinders waren mit einer weißen Kruste überzogen.
 Diese löste sich zum Theil in Wasser auf und war aus
 sublimat und mildem salzsauren Quecksilber zusam-
 engesetzt. Es scheint also, daß das oxydulirte
 salzsaure Quecksilber sich jedesmal zu gleicher Zeit
 bildet, obgleich in geringer Menge, wenn auch das
 Verbrennen des Quecksilbers in oxydirtsalzsaurem
 Gas mit der größten Schnelligkeit befördert wird.

Das Quecksilber brannte auch mit lebhafter
 Flamme, obgleich das oxydirt salzsaure Gas auf die
 möglich höchste Art ausgetrocknet war, und dies
 scheint ebenfalls mit der Theorie Davy's im Wider-
 spruch zu stehen ***).

) Wie dies nach Davy's Ansicht aufzufassen sey s. B. 3.
 S. 111. Es entstehen nämlich dieser gemäß hieby keine
 Salze (Verbindungen der Säuren mit Oxyden), sondern
 Haloide. d. H.

) s. d. J. B. 3. S. 232. d. H.

*) Wohl nicht, wenn man, was Davy aus noch andern
 Gründen (s. d. J. B. 3. S. 105) annimmt, bedenkt, daß

Wirkung des Aether-Dampfes.

In einen auf der Quecksilber-Wanne stehenden, mit diesem Metall angefüllten, Glas-Cylinder liefs ich ein wenig Aether streichen; er wurde an der äussern Seite der Flasche mit einer brennenden Kohle erhitzt, bis die Flasche fast ganzlich mit Aetherdampf angefüllt war; alsdann schnell zugedekkt und die Flasche mit dem wenigen gebliebenen Quecksilber geschüttelt *).

Nach einigen Minuten war das Quecksilber schon mit einer sehr schwarzen öligen Haut bedeckt und der metallische Glanz seiner Oberfläche ganzlich verschwunden.

Dieses schwarze Pulver vom metallischen Quecksilber abgesondert, ist sehr geeignet in Irrthum zu führen, und auch ein sehr geübtes Auge würde es für schwarzes oxydirtes Quecksilber halten; man

Wärme und Licht (Verbrennung) blos Resultate der grossen Kraft sind, womit die Körper sich vereinigen und nicht nothwendige Anzeige vom Daseyn des Sauerstoffes. In anderer Beziehung aber lassen sich allerdings Einwendungen gegen *Davy's* Ansicht machen, die besonders aus der Lehre von den bestimmten chemischen Mischungsverhältnissen hergenommen sind, wie ich schon B. 4. S. 32 in der Note erwähnte.

d. H.

*) Diejenigen, welche keine Quecksilber-Wanne zu ihrer Disposition haben, können den Versuch wiederholen, indem sie Aether mit ein wenig Quecksilber in einer Flasche in's Kochen bringen und die Flasche alsdann eiligst zukorken. In diesem Fall ist die Luft ziemlich ausgetrieben und die Flasche ist fast gänzlich mit Aetherdampf angefüllt.

kommt aber bald auf eine andere Meinung, wenn man es in einer kleinen Porzellan-Schale der Luft bei einer geringen Wärme aussetzt. Der Aether verflüchtigt sich und es bleibt eine glänzende Schicht von metallischem Quecksilber zurück. Das schwarze Pulver war also nichts anders als metallisches, sehr fein durch Aether zertheiltes, Quecksilber. Wenn der Aether ein wenig Wein-Oel enthält, so bleibt dieses weniger flüchtige Oel etwas länger mit dem Quecksilber vermischt.

Man kann übrigens auch sehr gut das schwarze Pulver bilden, indem man Quecksilber mit Aether einige Minuten unter dem Zutritt der Luft schüttelt.

Höchst rektificirter Alcohol, mit Quecksilber geschüttelt, bildet nicht dieses schwarze Pulver.

Wenn das Quecksilber mit Terpenthin-Oel geschüttelt wird, so zertheilt es sich sehr schnell, und bildet eine graue Masse, welche aus Oel und Quecksilber besteht. Auf Löschpapier getragen, wird das Oel absorbirt und das Quecksilber erscheint mit seinem metallischen Glanze.

Mit Hülfe dieses Phänomen's laßt sich die schnelle Extinction des laufenden Quecksilbers mit dickem Terpenthin sehr gut erklären.

Resultate und Schlufs.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor:

1.) Daß das Quecksilber geschüttelt mit trockener Luft, mit Sauerstoffgas, mit Wasserstoffgas, mit Stickstoffgas und mit kohlensaurem Gas, keine Veränderung erleidet.

2.) Daß die graue nichtglänzende Masse, welche durch geringes Schütteln des Quecksilbers mit

Wasser und einigen Gasarten bildet, metallisches mit Wasser getränktes Quecksilber ist, und dafs die schwarze pulverige Substanz, welche durch ein langes Schütteln gebildet wird, von derselben Natur ist; nur scheint in diesem Falle das Wasser inniger verbunden zu seyn.

3.) Dafs das Quecksilber, bei der gewöhnlichen Temperatur der Atmosphäre, keinen Sauerstoff absorbirt; dafs der schwarze, durch Schütteln erhaltene Staub kein Sauerstoffgas durch Erhitzen giebt, dafs er nicht durch Salzsäure angegriffen wird und dafs folglich der sogenannte Aethiops von Boerhave kein oxydirtes, sondern metallisches mit Wasser zertheiltes, oder verbundenes, Quecksilber ist.

4.) Dafs ein unreines Quecksilber, welches auch nur 0,002 Blei, Wismuth, oder Zinn enthält, schnell ein schwarzes Pulver durch Schütteln bildet, und dafs das Quecksilber bis auf einen gewissen Grad von diesen fremden Metallen durch Schütteln gereinigt werden kann.

5.) Dafs das Quecksilber weder durch Salpetergas, noch durch oxydirtes Stickgas, noch durch Kohlenoxydgas oxydirt wird.

6.) Dafs das Schwefel- und Phosphor-Wasserstoffgas nicht gänzlich durch Quecksilber zerlegt werden. Das Wasserstoffgas hält mächtig einen Theil Schwefel oder Phosphor zurück und durch diese unvollkommene Zersetzung erhält das Phosphor-Wasserstoffgas ganz andere Eigenschaften.

7.) Dafs das oxydirt salzsaure Gas gänzlich durch Quecksilber zerlegt wird, wo sich zu gleicher Zeit Sublimat und versüßtes Quecksilber bilden.

8.) Dafs das Quecksilber, kochend heifs in oxy-
rt salzsaures Gas getaucht, mit einer hellen rothen
lamme brennt, in welchem Fall sich eine grofse
enge Sublimat und sehr wenig versüßtes Queck-
silber bildet.

9.) Dafs der Aether-Dampf, oder auch der flüs-
ge Aether, mit Quecksilber bald eine schwarze
masse bildet, welche nichts anders als metallisches,
durch Aether zertheiltes, Quecksilber ist und dafs
soluter Alkohol durchaus kein ähnliches Phäno-
men hervorbringt.

10.) Endlich, dafs das Terpentin-Oel das Queck-
silber in feine Kügelchen zertheilt und dafs man
daraus wohl die schnelle Extinction des Quecksil-
bers durch Reiben mit Terpentin erklären kann.

B e i t r a g

z u r

*Kenntniß des Gerbestoffs und der Galläpfelsäure *);*

v o n

F. S E R T Ü R K E R, Apotheker in Eimbeck.

1.) *Zerlegung der Galläpfelsäure.*

a. **U**m zu sehen, ob die Galläpfelsäure Stickgas enthalte, wurden 30 Gr. in einen Glascylinder, dessen oberer Theil umgebogen war, gebracht, dieser hierauf über Quecksilber mit Sauerstoffgas aus oxydirtsalzsaurem Kali zu einem Drittheil gefüllt und durch ein darunter gehaltenes Licht die Entzündung der Galläpfelsäure eingeleitet. Sie verbrannte, ohne einen Rückstand, mit heller Flamme. Nach dem Erkalten bekleideten sich die Wände des Cylinders mit einem feuchten Beschlage, der aber nicht so stark war, daß er zu Tropfen zusammenfloß. Barytwasser, das über das Quecksilber gebracht wurde, trübte sich unter Absorption. Die Flüssigkeit wurde von dem Niederschlage durch ein Filter befreit, bis zur

*) Auszug aus einer dem Hrn. Akad. Gehlen vom Verf. gefällig mitgetheilten Abhandlung. d. H.

Trockne abgedampft und der Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure geprüft, welche aber keine Spur von Salpetersäure entwickelte. Eben so wurde das rückständige Gas von Phosphor ohne Rückstand eingesogen, so daß sich also auch hier kein Stickgas fand, und man die Galläpfelsäure als aus Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff zusammengesetzt annehmen muß.

b. Die Galläpfelsäure geht mit den Alkalien Verbindungen ein, welche beim Ausschluss der Luft unveränderlich sind, aber in kohlensaure Verbindungen und Extractivstoff umgeändert werden, wenn selbige Zutritt hat.

20 Gran krystallisirte Galläpfelsäure wurden in vier Unzen Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Kali gesättiget. Die Flüssigkeit nahm auf der Oberfläche bald eine grüne Farbe an, welche sich allmählig durch das Ganze verbreitete. In einer mit Papier bedeckten Schale, mäßiger Stubenwärme überlassen, fand sich die Flüssigkeit nach einigen Wochen fast ganz verdunstet. Ihre Farbe war nun ins Braune übergegangen, sie schmeckte alkalisch, schwärzte die Auflösung des höchstoxydirten Eisens gar nicht mehr und hinterließ getrocknet einen Rückstand, der im Alkohol nicht auflöslich war, ihm aber eine braune Farbe gab und mit Säuren stark brauste.

120 Gran Galläpfelsäure wurden in zwei Unzen heißem Wasser aufgelöst, mit Kali genau neutralisirt, und die Flüssigkeit sogleich unter einen mit Sauerstoffgas gefüllten, über Quecksilber stehenden Cylinder gebracht. Nach dem Erkalten stieg das Quecksilber merklich und die Flüssigkeit nahm eine schön grüne Farbe an. Etwas davon, mit hydrothionsaurem

Wasser versetzt, wurde gelblich. Der Cylinder wurde noch einmal mit Sauerstoffgas aufgefüllt und die Vorrichtung blieb so 14 Tage stehen. Als keine Gasverminderung weiter erfolgte, wurde die Flüssigkeit herausgenommen. Sie war jetzt braun und diese Farbe wurde weder durch Hydrothionsaure noch durch phosphorige Saure geschwächt. Stark erhitzt wurde sie so lange mit Alaunauflösung versetzt, als noch ein Aufbrausen erfolgte; die abfiltrirte Flüssigkeit war wasserhell und gab reines schwefelsaures Kali. Der auf dem Filter gebliebene Niederschlag gab, mit etwas saurem schwefelsauren Kali und Alkohol digerirt, eine dunkelbraune, die Eisenauflösung nicht schwärende, Extractivstoffauflösung.

Die Resultate dieser beiden Versuche beweisen die Veränderung der Gallapfelsaure. Diese Veränderung ist fortschreitend: zuerst erzeugt sich ein grüner Stoff, welchen ich wegen der Aehnlichkeit, die er mit dem der grünen Pflanzensaft hat, grünen Pflanzenstoff nenne *), und dieser geht später in Extractivstoff über; also gerade wie die frischen Pflanzensaft.

Bei dieser Veränderung der Gallapfelsaure ist ohne Zweifel die alkalische Basis wirksam und durch ihre Verwandtschaft zur Kohlensäure bestimmend.

*) Diese Aehnlichkeit ist wol, fürs erste, noch zu gesucht, da der grüne Pflanzenstoff im Wasser nicht auflöslich ist, sondern sich in der Ruhe, und noch schneller durch gelinde Erwärmung, aus dem Saft absondert und sich bei näherer Untersuchung als ein Gemisch von Kleber oder Eiweißstoff und einer grünen harzig-wachsartigen Substanz zeigt, auch unter Wasser aufbehalten, in *Faulniss* übergeht.

Dies scheint daraus hervorzugehen, daß, wenn diese Säure an eine Grundlage gebunden ist, welche zur Kohlensäure keine Verwandtschaft hat, die Verbindung bleibend und nicht zersetzbar ist, wie die durch *Fiedler's* Veranlassung bekannte Verbindung der *Thonerde* und Galläpfelsäure, mit Ueberschuß der letztern, welche in säuerlichen Krystallen anschießt. Thut man zu der Auflösung derselben noch mehr frisch niedergeschlagene Thonerde, und erhitzt sie damit, so verliert die Flüssigkeit die Eigenschaft, Lackmustinctur zu röthen und auf Eisenauflösung zu wirken und wird wie reines Wasser. Immer aber kann man aus dem Niederschlage, durch Digeriren mit Alkohol und etwas saurem schwefelsauren Kali, die Säure wieder darstellen, zum Beweise, daß im letzteren Falle eine neutrale, im Wasser unauflösliche, Verbindung mit der Thonerde entstanden war.

2) *Versuche, welche die Entstehung der Galläpfelsäure aus dem Gerbestoffe darzuthun scheinen, durch die Wärme des Abdampfens.*

a. Acht Unzen (schwerer, schwärzlichblauer, undurchlöcherter) Galläpfel wurden, fein zerstoßen, auf einem Stubenofen stark ausgetrocknet, und dann ein Mal mit fünf Pfund und hierauf noch zwei Mal mit anderthalb Pfund absolutem Alkohol ausgezogen. Diese Auszüge gaben, beiläufig gesagt, nur äußerst wenig reine krystallisirte Säure.

b. Der mit dem Alkohol ausgezogene Rückstand theilte dem Wasser, womit er anhaltend geschüttelt wurde, bald eine bräunliche Farbe mit. Die Flüssigkeit verhielt sich wie eine Gerbestoffauflösung,

röthete aber auch das Lackmuspapier. In der Meinung, daß letzteres von zurückgebliebener Gallapfelsäure herühre, wurde ein Antheil der Flüssigkeit so lange mit Fischleimauflösung versetzt, als noch eine Trübung erfolgte und hierauf mit Eiweiß geklärt. Jetzt röthete aber die Flüssigkeit weder das Lackmuspapier, noch schwarzte sie die Eisenauflösung. Jene Eigenschaft des Rothens kommt also auch dem Gerbestoff zu.

c. Die übrige, zuletzt durch heisse Ausziehung erhaltene, Flüssigkeit wurde gelinde zur Honigdicke verdunstet, alsdann auf flachen Schalen möglichst ausgetrocknet und der trockne gepulverte Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Nach dem Abziehen des Alkohols von dem geistigen Auszuge wurde eine braune gerbestoffhaltige Gallapfelsäure erhalten; denn als der Rückstand im Wasser aufgelöst und so lange mit Leimauflösung versetzt worden, als noch ein Niederschlag entstand, röthete die, etwas gefärbte, Flüssigkeit die Lackmustinctur, schmeckte süßlich und färbte Eisenauflösung blau.

Durch das Abdampfen seiner Auflösung geht also der Gerbestoff in Gallapfelsäure und, nach der verdunkelten Farbe zu schließen, in Extractivstoff über *).

*) Diese Folgerung ist nicht zureichend begründet, weil die angeführten Versuche nicht genau vergleichend angestellt sind. In b konnte die wenige vorhandene Säure durch den Leim zugleich mit dem Gerbestoff gefällt worden seyn, da es noch durch keinen Versuch dargethan ist, daß der Leim nicht auch, so wie einige andere Substanzen, wirke, welche viel Gerbestoff und wenig Säure mit sich vereinigen.

3) Darstellungsart der Galläpfelsäure und des Gerbestoffs.

a. Zwölf Unzen Galläpfel wurden zuerst mit 12 Pfund und nachher mehrmals mit 6 Pfund Alkohol (der 17 p. Ct. Wasser hielt,) in der Wärme ausgezogen, der klare, noch warme, Auszug hierauf mit einer gesättigten Auflösung des kohlensäuerlichen Kalis in Wasser so lange versetzt, als ein Niederschlag entstand und an der überstehenden Flüssigkeit noch ein zusammenziehender Geschmack bemerkbar war, wozu beinahe das zweifache Gewicht der Galläpfel an kohlensaurem Kali erforderlich war.

b. Sobald sich der Niederschlag in der (in einem mit Blase verschlossenen Kolben befindlichen) Flüssigkeit gesetzt hatte, wurde letztere klar abgegossen und sogleich mit Schwefelsäure, welche mit Alkohol verdünnt war, so lange versetzt, als noch Absetzung von schwefelsaurem Kali Statt fand. Die Flüssigkeit schwärzte die Eisenauflösung stark, veränderte aber Leimauflösung nicht. Barytauflösung zeigte etwas Schwefelsäure an.

c. Von der abfiltrirten Flüssigkeit wurde der Alkohol bei gelinder Wärme aus einer Retorte abgezogen. Der Rückstand gab, durch abwechselndes gelindes Abrauchen und Erkalten, eine Menge kleiner

und viel Säure mit wenig Gerbestoff zurücklassen. Der Verf. hätte daher einen Theil des zur Trockne abgedampften Extracts (c.) wieder in Wasser auflösen und wie in b. behandeln sollen, um zu sehen, ob nun ein anderer Erfolg, als vorher, eintrat; denn der Alkohol wirkte hier, auf die ganze Masse, vielleicht nur anders, mit stärkerem Vermögen, *Theilung* zu veranlassen. G — n.

gefärbter Krystalle, die sich bis auf einige Gran saures schwefelsaures Kali im Alkohol vollkommen auflösten.

d. Der Niederschlag von a., mit Alkali verbundener Gerbestoff, wurde, nachdem er noch unter Anschließung der Luft mit Alkohol abgewaschen worden, mit 4 Pfund Wasser übergossen und so lange verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, als noch ein Aufbrausen erfolgte, und hierauf das Ganze mit drei Pfund Alkohol digerirt, um das schwefelsaure Kali zu scheiden und den Gerbestoff aufzulösen. Da die Tinctur aber die angesäuerte Auflösung des salzsäuren Baryts trübte, und dadurch Schwefelsäure anzeigte, so wurde diese durch etwas Kreide geschieden.

e. Von der abfiltrirten Flüssigkeit wurde der Alkohol durch gelinde Destillation geschieden. Der Rückstand in der Retorte liefs beim Erkalten eine graubraunliche Substanz — *Gerbestoffhydrat* — *) fallen, und gab abgedampft eine auf dem Bruche glänzende Masse; die sich in wässerigem Alkohol

*) Wenn man ein gesättigtes Gallapfeldecoct, oder die Auflösung eines Theils Gerbestoff in 4—6 Theilen siedendem Wasser, erkalten läßt, so setzt sich eine pulverige Substanz ab, welche abgesondert und in gelinder Wärme getrocknet, in wässerigem Alkohol auflöslich ist, in einer Retorte erhitzt unter Aufblähen zu einer durchscheinenden, mehr oder weniger braun gefärbten, blasigen Masse schmilzt und dabei ungefähr 0,21 Wasser ausgiebt. Man kann also diese Substanz als ein wirkliches *Gerbestoffhydrat* ansehen. Ihn ähnlich sind die Niederschläge, welche sich in den Abänden mehrerer Substanzen, z. B. der China-, Kaskarill-, Eichen- und Kastanieurinde u. s. w. beim Erkalten absetzen.

und siedendem Wasser vollkommen auflöste. Diese Auflösungen rötheten das Lackmuspapier, schmeckten rein herbe, ohne hintennach süß zu seyn, wie der Galläpfelauszug, wurden durch Leimauflösung fast von aller die Eisenaufösungen schwärzenden Substanz befreiet und trübten die säuerliche salzsaure Barytauflösung nicht in mindesten.

Die hier angegebene Bereitungsart beruht, wie man sieht, darauf, daß die Verbindung des Gerbestoffes mit Alkali im Alkohol unauflöslich, die der Galläpfelsäure mit demselben aber darin auflöslich ist. Man muß aber dabei ohne Verzug verfahren, und während des Prozesses den Zutritt der Luft abhalten, weil aus dem Vorigen die Zersetzbarkeit der an das Alkali gebundenen Säure bekannt ist. Deshalb muß man auch die zur Zersetzung hinreichende Menge Schwefelsäure hinzuthun, jedoch sich eben so vor einem merklichen Uebermaße hüten, indem dann die Schwefelsäure zerstörend auf die Galläpfelsäure wirken würde *).

*) Es ist zu bedauern, daß der Hr. Verf. nicht angiebt, wie viel Säure er aus der obigen Menge Galläpfel durch dieses sehr kostbare und umständliche Verfahren erhalten hat, um beurtheilen zu können, in wie fern es vor der *Scheele'schen* Verfahrungsart, welche so reichliche Ausbeute gewährt, Vorzüge hat, oder auch nur mit ihr vergleichbar ist. Der Gerbestoff scheint auf diese Art auch nicht frei von Galläpfelsäure auszufallen; wenigstens drückt sich der Verf. über den Erfolg der Prüfung mit Leimauflösung bei weitem nicht so bestimmt aus, als im 2ten Artikel; auch ist es nach älteren Erfahrungen bekannt, daß die Alkalien außer dem Gerbestoff immer auch Galläpfelsäure mit niederschla-

Kennten wir ein Mittel, den Gerbestoff von Extractivstoff zu befreien, so dürfte der auf angegebenen Art erhaltene rein genannt werden. Doch ist die Annahme eines besondern Extractivstoffes neben dem Gerbestoffe in den Galläpfeln überhaupt wohl noch schwankend und nicht zureichend begründet.

4) *Ueber die Wirkung des Kali auf den Gerbestoff.*

a. Der noch warm filtrirte Auszug von 16 Unzen Galläpfeln mit 8 Pfund Wasser wurde unter beständigem Umrühren mit einer Auflösung von 6 Unzen kohlensauerlichem Kali versetzt. Es entstand ein grauweißer Niederschlag, der die Flüssigkeit so verdickte, daß sie mit mehr Wasser verdünnt werden mußte. Das Ganze wurde in eine verstopfte Flasche gebracht.

b. Sobald der Niederschlag sich gesetzt hatte, wurde das Flüssige abgegossen und einige Mal durch frisches kaltes Wasser ersetzt, welches sich jedes Mal etwas farbte, und an der Luft grün wurde. Der so sorgfältig, unter Verhütung der Einwirkung der Luft, ausgewaschene Niederschlag hatte ein weißliches Ansehen, fühlte sich schlüpfrig an, schmeckte etwas herbe, brauste schwach mit Säuren, war in Alkohol nicht, aber in heißem Wasser leicht auflöslich. Letztere Auflösung trübte die Leimauflösung, ohne jedoch Flocken darin zu erzeugen, die aber auf Zusatz einer Säure sogleich erfolgten.

gen, wenigstens aus wässerigen Auszügen, was bei einem geistigen wahrscheinlich nicht anders seyn wird.

G — n.

Curcumapapier wurde nicht davon verändert, Lackmuspapier aber, lange darin gehalten, ging etwas ins Röthliche; Eisenauflösung wurde in schwarzen Flocken davon gefällt. Dieser Niederschlag war also eine Verbindung von kohlensaurem Kali mit überschüssigem Gerbestoff.

c. Etwas von dieser Verbindung mit Wasser gekocht, bekam eine bräunliche Farbe und als während des Siedens noch etwas kohlensäuerliches Kali zugesetzt wurde, erhielt die Mischung das Ansehen eines eingedickten Pflanzensaftes. Sie schmeckte nun süßlich, gab, nachdem sie mit Säure versetzt worden, keine Anzeige auf Gerbestoff mehr, schwärzte aber Eisenauflösung wie vorhin.

d. Ein anderer Antheil wurde in heißem Wasser aufgelöst, noch etwas kohlensäuerliches Kali zugesetzt und darauf in einer flachen Schale an die Luft gesetzt. Nach einigen Wochen war die anfänglich schmutzig grüne Flüssigkeit braun geworden, sie brauste jetzt stark mit Säuren und schwärzte Eisenauflösung gar nicht mehr.

Diese Versuche zeigen, daß der Gerbestoff durch die Einwirkung des Kali ebenfalls Veränderungen erleide, wie die Galläpfelsäure in ihrer Verbindung mit demselben. Das Resultat dieser Veränderungen ist verschieden nach den Umständen. Fürs erste sehen wir, daß jene Verbindung, wie sie in b. dargestellt worden, in mittlerer Temperatur unveränderlich ist, wenn sie vor dem Zutritt der Luft geschützt ist. Wird aber diese Verbindung der Hitze ausgesetzt, so erfolgt, wie in c., eine Zersetzung des Gerbestoffs, aus welcher Galläpfelsäure und Extractivstoff hervorgeht; diese Zersetzung wird durch

einen Ueberschuß von Kali befördert, und sie erfolgt durch die gleichzeitige Wirkung der Hitze und des Kali auch ohne die Mitwirkung der Luft. Anders ist der Erfolg, wenn, wie in d., die Verbindung mit einem Ueberschuß von Kali der gewöhnlichen Temperatur ausgesetzt wird, unter Zutritt von Luft: es erzeugt sich dann, neben dem Extractivstoff, zunächst grüner Pflanzenstoff, der allmählig auch in Extractivstoff übergeht, und das Endresultat ist kohlensaures Kali und Extractivstoff.

Folgende Versuche beweisen noch mehr, daß sowohl das kohlensäuerliche, als das freie (ätzende) Kali die Umbildung des Gerbestoffs in Galläpfelsäure und Extractivstoff unter den in c. angegebenen Umständen bewirke.

e. Der bis auf 4 Pfund Flüssigkeit verdunstete klare Absud von 16 Unzen Galläpfeln wurde in einem geräumigen verzinnnten Kessel zum Sieden gebracht und in kleinen Antheilen so lange kohlensäuerliches Kali zugesetzt, bis ein kleiner, durch mit verdünnter Salzsäure getränktes Druckpapier filtrirter, Antheil der Flüssigkeit Leimauflösung ungeändert liefs. Es wurde beinahe das dreifache Gewicht der Galläpfel an kohlensäuerlichem Kali verbraucht. Bei dem Hinzuthun desselben wallte die Flüssigkeit unter Blasenwerfen hoch auf, wurde dunkler gefärbt und süßlich schmeckend. Sie brausete jetzt noch mit Säuren, trübte aber, damit versetzt, nicht mehr die Leimauflösung, obgleich sie mit Eisenauflösung einen äußerst schwarzen Niederschlag gab.

Aus dem Angeführten ergibt sich, daß der Gerbestoff verschwunden, die Kohlensäure zum Theile entwichen und Galläpfelsäure an die Stelle getreten.

Es wollte aber durch verschiedene Verfahrensarten, deren nähere Angabe hier übergangen wird, nicht gelingen, letztere rein darzustellen. Es wurde dazu Alaun, frisch gefällte Alaunerde, Bleizuckerauflösung u. s. w. versucht; aber es bildeten sich immer drei- und vierfache Verbindungen aus der zugesetzten Substanz, Galläpfelsäure und Extractivstoff.

f. Die klare Flüssigkeit von der mehrmaligen Auskochung von 24 Unzen Galläpfel wurde bis auf 4 Pfund verdampft, dann zum Sieden gebracht und allmählig eine Auflösung von 12 Unzen ätzendem Kali in 24 Unzen Wasser hinzugesetzt. Es zeigte sich dabei keine andere Erscheinung, als daß die Flüssigkeit immer dunkler gefärbt wurde, und ein schwacher unangenehmer Geruch sich entwickelte, der jedoch gar nicht ammonialisch war. Die Reaction auf die Leimauflösung war zwar nach Zusatz jener Menge Kali verschwunden; es wurden indessen noch vier Unzen zugesetzt, um die Umwandlung des Gerbestoffs sicher zu vollenden. Das Galläpfelextract war nun ganz verändert: es hatte eine braunrothe Farbe, der Geruch nach Gerbestoff und der zusammenziehende Geschmack war ganz verschwunden; es brausete nicht mit Säuren, liefs sich mit diesen mischen, ohne getrübt zu werden, trübte dann die Leimauflösung nicht, fällte aber die Eisensalze dunkelschwarz.

g. Es wurde nun eine den verbrauchten 16 Unzen Kali entsprechende Menge concentrirter Schwefelsäure mit acht Pfund gewöhnlichem Alkohol gemischt und zu dem veränderten, höchstflüssigen, Galläpfelextract gesetzt. Es erfolgte eine Gerinnung von dem entstehenden schwefelsauren Kali. Nach-

dem dieses sich gesetzt hatte, wurde die Flüssigkeit abgegossen und der Rückstand noch mit frischem Alkohol digerirt, bis dieser keine Farbe mehr annahm. Von der sammtlichen Flüssigkeit wurde der Alkohol aus einer Retorte abgezogen. Der Rückstand von der Destillation betrug $5\frac{1}{2}$ Pfund und wurde noch warm in eine Schale gegossen. Beim Erkalten hatte sich am Boden eine dicke unförmliche Kruste abgesetzt; durch fortgesetztes wechselweises Abdampfen und Erkalten wurde noch mehr von dieser Substanz gewonnen und es blieben einige Unzen einer syrupartigen Flüssigkeit übrig.

Die erhaltene abgesetzte Masse erschien, noch feucht, unter dem Vergrößerungsglase als eine Anhäufung kleiner Krystalle, welche zusammen 17 Unzen wogen, einen Anfangs herben, hintennach süßen *), Geschmack besaßen, sich in Alkohol und Wasser vollkommen auflösten und in dieser Auflösung die Leimauflösung nicht trübten, mit Eisenauflösung aber eine schön hochblaue Tinte gaben. Alle diese Eigenschaften lassen keinen Zweifel übrig, diese ganze Masse für Galläpfelsäure zu halten. Es wollte aber solche weder durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Krystallisiren, noch durch anhaltendes Verdunsten der wässerigen Auflösung, (um den Extractivstoff zu oxydiren und unauflöslich zu machen) noch durch Auflösung in Alkohol, sich farbelos darstellen lassen. Nur durch Behandlung mit Aether, auf *Dix's* Art, wollte dieses gelingen.

*) So habe ich, und mit mir Andere, den Geschmack der Galläpfelsäure nur finden können, und nicht sauer, wie angegeben wird. B.

Aus dem Vorhergehenden erhellet also, daß der Gerbestoff durch die Reaction und Verbindungsneigung des Kali zersetzt und ein anderes Zusammen-treten seiner Bestandtheile, welches die Erzeugung von Galläpfelsäure und Extractivstoff zum Erfolg hat, bestimmt worden; und es spielt also hier das Kali eine ähnliche Rolle, wie bei *Scheele* der Prozeß des Schimmeln ^{*)}.

^{*)} Wenn sich die in diesem vierten Abschnitt befindlichen Angaben des Verf. über die schon mehrmals behauptete Umbildung des Gerbestoffs in Galläpfelsäure auch Andere nach ihrem ganzen Umfange bestätigen, so würde dieses interessant seyn. Ich für mein Theil muß gestehen, daß für mich in der Erzählung der Versuche mehrere innere Unwahrscheinlichkeiten liegen, welche mich an der vollständigen und unbefangenen Beobachtung des Verf. zweifeln lassen. Auch läßt er es zu sehr an der Beachtung früherer Erfahrungen und an einer *vergleichenden* Anstellungsart der Versuche ermangeln; besonders muß man sich wundern, daß er diese letztere Versuche nicht mit dem reinen (was man nun so nennen mag) Gerbestoff, sondern mit dem ganzen, anerkannt Galläpfelsäure enthaltenden, Galläpfelauszuge angestellt hat.

G—n.

*Chemische Untersuchung
des
Campechenholzes und über die Natur des Pig-
ments in demselben,*

von
CHEVREUL.

(Vorgelegt dem französ. Institut am 5ten Novemb. 1810.)

Uebers. von F. F. John *).

1) **W**enn man über die Fortschritte nachdenkt, welche die Chemie während mehrerer Jahre gemacht hat, so muß man über die wenigen Kenntnisse, welche wir von den färbenden Materien der Vegetabilien besitzen, und die geringe auf deren Studium verwandte Aufmerksamkeit, erstaunen. Indefs, wenn man die Abweichungen ihrer Eigenschaften, ihrer Sitze, ihrer Umhüllung berücksichtigt, wenn man den Vortheil bedenkt, welchen man von einigen Pigmenten zieht, um die saure oder alkalische Natur der Körper zu eröffnen; wenn man endlich eingesteht, daß die Kunst sie an Stoffe zu binden, nichts als ein

*) S. Annal. des mus. d'hist. nat. Tom. XVII. 1811. p. 280—309 so wie auch Annal. de Chimie 1812. Febr. S. 128.

Erfolg chemischer Operationen ist; so wird man gezwungen, zu bekennen, daß alle Arten des Interesses sich vereinigen, um die Chemiker zu einer gründlichen Prüfung dieser Materien einzuladen.

2) Die farbenden Substanzen, so wie alle Körper, welche starke Verwandtschaft besitzen, finden sich selten im Zustande der Reinheit; fast immer sind sie verbunden mit Körpern, welche ihre Eigenschaften verändern, oder sie sehr unkenntlich machen. Diese Körper sind von zweierlei Art: entweder selbst von färbender Natur, oder farbenlos wie die Oele, Gummi, Salze u. s. w. Im ersten Falle bietet die Pflanze mehrere farbende Stoffe dar, die von einander getrennt werden müssen, um die Eigenschaften, welche einem jeden von ihnen angehören, von denen zu unterscheiden, welche aus ihrer Vereinigung hervorgehen.

3) Um die Verwirrung zu vermeiden, welche aus dem Gebrauch der Ausdrücke entspringen könnten: *färbendes Princip, Farbe, färbende Materie; färbender Extract*, bemerke ich, daß ich mich stets der beiden ersten bedienen werde, um jedes *färbende, an und für sich gefärbte Princip* zu bezeichnen; und der beiden letzten um ein *färbendes Princip anzuzeigen, welches mit anderen Substanzen verbunden* ist. Diese Definitionen bewegen mich, meine Untersuchungen über die farbenden Materien in zwei Theile zu theilen: Im ersten prüfe ich diese Substanzen in analytischer Rücksicht; im anderen beschäftige ich mich mit den farbenden Principien.

4) Die unter beiden Beziehungen durchforschten Farbesubstanzen, können auch noch in Rücksicht

der Künste, welche sie anwendet, betrachtet werden. Diese letzte Untersuchung ist ohne Zweifel eine der interessantesten wegen des unmittelbaren Nutzens; um sie aber mit Erfolg zu unternehmen; so muß vor allen Dingen die Natur der färbenden Materien, und die der Stoffe, woraus sie gebildet werden, bestimmt seyn. Das Ziel, welches man sich bei diesen Untersuchungen steckt, ist, die Wirkung der sich berührenden Körper zu erforschen, die Vorschriften zu vereinfachen, und neue Farben zu entdecken, oder denen mehr Dauer und Festigkeit zu geben, welche bereits bekannt sind. Um dieß auszuführen, muß man die Vorschriften vor sich haben, welche in den Werkstätten angewandt werden, man muß sie treu wiederholen; und endlich, diese oder jene Substanz hinweglassend, gelangt man dahin, die zum glücklichen Erfolg der Operation nothwendigen Ingredienzien von denen zu unterscheiden, welche dazu unnütz sind. Zuletzt müssen die Resultate verglichen werden, welche man erhält, wenn man sich eines reinen färbenden Princip bediente, und wenn man ein solches anwandte, welches noch in seiner natürlichen Verbindung ist; man muß bemerken, ob die im ersten Fall erhaltenen Farben eben so dauerhaft sind, als die im zweiten erhaltenen; auf diese Weise urtheilt man, ob es vortheilhafter sey ein färbendes Princip anzuwenden, als eine färbende Materie, und man kann zu gleicher Zeit die Wirkungen beurtheilen, welche die Mischungstheile einer färbenden Materie unter sich hervorbringen. Es ist nicht zu bezweifeln, daß Arbeiten dieser Art zu nützlichen Resultaten führen.

5) Ich will einen Theil dieser Ansichten bei Untersuchung des Campecheholzes in Anwendung bringen: ich werde anfangs von der Analyse derselben und darauf von dem färbenden Princip sprechen, welches demselben die charakteristischen Eigenschaften ertheilet.

ERSTER THEIL.

Chemische Analyse des Campecheholzes und seiner Extracte.

§. I.

Analytische Untersuchung des Holzes.

6) Das Campecheholz ist compact, es hat einen ziemlich starken Veilchengeruch; die Farbe der Oberfläche desselben ist röthlich braun; wenn man es aber parallel den Fibern nach zertheilt, so bemerkt man, daß die frei gelegten Theile orangeroth sind; es hat einen süßen bitterlichen und etwas zusammenziehenden Geschmack; es färbt den Speichel violett.

1. Artikel.

Wirkung des Wassers.

7) Ich liefs feine Campechholzspäne mehreremal mit destillirtem Wasser infundiren. Als die Aufgüsse nur noch sehr schwach gefärbt wurden, unterwarf ich das Holz der Einwirkung des kochenden Wassers, und ich setzte die Behandlung so lange fort, als das Wasser noch wirkte. Um ein Gramme Holz anzuziehen, bedurfte es 2 Litres siedenden

Wassers. Diese Brühe gab 2 Decigrammen, 5 Centigr. trockenen Extract. Ein Gramme einer andern Varietät Holz erforderte nicht mehr als 1 Litre, 5 Decilitres Wasser, und diese Brühe gab 3 Decigrammen trockenen Extract. Das zurückgebliebene Holz hatte eine rosenröthlich - graue Farbe.

8) Die ersten Infusionen des Campecheholzes hatten eine orangenrothe Farbe; die folgenden waren orangenbräunlich, und die letzten durchaus farbelos. Alle diese Flüssigkeiten wurden vermischt und destillirt; durch die Concentration wurden sie röther und bedeckten sich mit regenbogenfarbigen Häutchen. Diese Häutchen sammelten sich nach und nach unter der Gestalt eines zarten Bodensatzes. Man verdunstete endlich den Extract in einer Platinschale.

9) Das Product der Destillation war farbelos *) Es enthielt *flüchtiges Oel*, denn es besaß den Geruch des Holzes, und zersetzte die Goldauflösung. Um die vielleicht darin befindliche Säure abzuscheiden, vermischte man es mit gut krystallisirtem Baryt, und

*) Zuweilen trifft es sich, daß dieses Product rosenroth gefärbt erscheint, dieß scheint von folgender Ursache her zu rühren: Der Dampf, welcher sich innerhalb der in der Retorte befindlichen Flüssigkeit bildet, stößt die färbende Materie gegen die Seiten des Gefäßes, und diese fällt sich in Gestalt farbespielender Häutchen. Kleine Atomen dieser Häutchen dringen in den Recipienten nach den Gesetzen der Haarröhren - Attraction und vom Dunste fortgerissen; sie lösen sich in Wasser auf und färben es. Das in diesem Product enthaltene Ammonium, welches die färbende Materie ins Rosenrothe übergehen läßt, ist, wie ich nachher zeigen werde, zufällig.

destillirte es. Die in die Vorlage übergegangene Flüssigkeit hatte einen Geruch wie Pfifferlinge; man fand darin Spuren von Ammonium.

10) Der Rückstand in der Retorte wurde in einer Abrauchschale bis zur Trockne verdunstet, und dann in Wasser wieder aufgelöst. Die Auflösung war gelb gefärbt; um einen geringen Ueberschuss von Baryt zu fällen, welchen sie enthielt, setzte man sie 24 Stunden lang der Luft aus, und sonderte darauf durch das Filtrum den kohlensauren Baryt, vermisch mit Kieselerde, ab *). Die filtrirte Flüssigkeit wurde concentrirt, dann sich selbst überlassen; nach mehreren Tagen gab sie gelbliche Nadeln von *essigsau-rem Baryt*. Als man auf diese Krystalle verdünnte Schwefelsäure goß, verbreitete sich ein sehr starker Essiggeruch; aber dieser Geruch war nicht rein, wahrscheinlich durch ein wenig der Säure beigemischtes Oel verändert.

11) Es folgt hieraus, daß in dem Product der Destillation des wässerigen Campechholzextractes enthalten seyen: *Flüchtiges Oel* und *Essigsäure*.

12) 100 Theile wohl ausgetrockneten wässerigen Campechholzextractes hinterließen 50 Theile Kohle. Diese mit aller, für die Genauigkeit solcher Art Operation nöthigen, Vorsicht eingeäscherte Kohle, entwickelte viel öliges Wasserstoffgas und gab eine weiße Asche, welche 3,33 wog. Diese stark erhitzte Asche erhielt eine teigige Consistenz und eine etwas

*) Der Baryt, den ich angewandt hatte, war vollkommen rein; es muß diese Kieselerde von dem Glasgefäße herrühren, dessen ich mich bediente.

grünliche Farbe, welches mir die Gegenwart des Mangans vermuthen liefs. Das Wasser, womit man sie sieden liefs, entzog ihr viel *kohlensaures Kali*, wenig *salz- und schwefelsaures Salz*. Der in Wasser unauflösliche Rückstand wurde unter Aufbrausen von schwacher Salpetersäure aufgelöst; es blieben jedoch einige weisse Flocken zurück. Diese Auflösung nahm bei der Concentration die Beschaffenheit einer Gallerte an. Ueberzeugt durch diese Erscheinung, dafs sie Kieselerde enthielt, liefs ich sie bis zur Trockne verdunsten, gofs saures Wasser auf den Rückstand und erhielt *Kieselerde* unter der Gestalt eines leichten weissen Pulvers. Die Auflösung der die Kieselerde begleitenden Substanzen wurde durch Ammonium in gelblichweissen Flocken gefällt. Aus diesem noch feucht mit Kalilauge behandelten Präcipitate, lösete dieses Alkali *Alaunerde* auf; was nicht aufgelöst wurde von dem Kali, bestand aus *Mangan* und *Eisenoxyd*. In der durch Ammonium gefällten Auflösung fand man *Kalk* und *Schwefelsäure*.

13) Die Campechholzasche enthielt demnach:

Kohlensaures	}	Kali.
Schwefelsaures		
Salzsaures		
Kalk.		
Schwefelsäure.		
Alaunerde.		
Eisenoxyd.		
Manganoxyd.		

14) Die in der Asche gefundene Kieselerde war, wie ich in der Folge zeigen werde, zufällig.

2. Artikel.

Wirkung des Alkohols auf das mit Wasser ausgezogene Holz.

15) Das mittelst Wassers ausgezogene Holz färbte den Alkohol, womit man es kochen liefs, gelb. Es war keine grofse Menge Alkohol nöthig, um dem Holz alle darin auflösliehen Theile zu nehmen; alle diese Auszüge wurden vereinigt in einer Retorte concentrirt, der Rückstand wurde darauf in einer Porcellanschale bis zur Trockne verdunstet. Das mit diesem Rückstand in Digestion gestellte Wasser löste davon eine sehr kleine Menge auf, es nahm eine Rosenfarbe an, welche durch Salzsäure erhöht wurde, und welche durch die Wirkung der Alkalien ins Violette spielte. Die in Wasser unauflösliehe Materie war augenscheinlich ölicher oder harziger Natur; sie enthielt noch färbenden Stoff, und vielleicht ein wenig animalische Substanz. Als man sie auf Kohlen warf, schmolz sie und dunstete einen balsamischen empyreumatischen Dunst aus; sie wurde vom warmen Alkohol aufgelöst, woraus sich nach Art des Wachses beim Erkalten ein Theil fällte. Wasser trübte diese Auflösung reichlich.

16) Hieraus ergibt sich, dafs der Alkohol aufgelöst hatte: *färbende Materie* und eine *harzige oder ölige Substanz*, welche mit der ersteren in wahrer Verbindung war. Da diese Verbindung im Wasser unauflöslieh ist, wenn sie im Holze gebunden ist: so mufs man daraus schliessen, dafs die harzige oder ölige Substanz das Geschäft einer Beize für eine kleine Quantität färbender Materie verrichtet.

3. Artikel.

Wirkung der Salzsäure auf das mit Wasser und Alkohol ausgezogene Holz.

19) Ungeachtet das Holz mit Alkohol behandelt war, besaß es doch noch Geruch; die Farbe war auffallend geschwächt; sobald es aber in Berührung mit Salzsäure von 10° kam, nahm es eine schöne Rosenfarbe an. Die Säure hatte sich nach einer 4tägigen Digestion nicht merklich gefärbt *), sie wurde von dem Holz abgesondert, und durch neue Säure ersetzt. Als das Holz erschöpft war, vereinigte man alle sauren Brühen und sättigte sie mit Ammonium; sie wurden gelb und sonderten ein körniges Pulver ab, welches nicht merklich gefärbt schien; aber sobald man dasselbe (um es von dem Gefäße zu trennen, worinn es gefällt war) in ein wenig Salzsäure wieder auflösen wollte, färbte es diese Säure schön rosenroth. Dieses aufs Neue mit Ammonium gefällt und darauf mit kohlensaurem Kali zersetzte Pulver, gab *kohlensauren Kalk* und *kleesaures Kali*; es bestand folglich aus *kleesaurem Kalk* **); eine zu bemerkende Sache ist jedoch die Verwandtschaft dieses erdigen Salzes zur farbenden Materie; eine Verwandtschaft, welche nothwendig zur Befestigung eines Theiles der Farbe am Campechholz beitragen muß.

*) Eine stärkere Säure z. B. von 15° würde sich rosenroth gefärbt haben.

**) Es ist wahrscheinlich, daß es auch ein wenig phosphorsauren Kalk enthält.

4. Artikel.

Wirkung des Wärmestoffes auf das mittelst Wassers, Weingeistes und Salzsäure ausgezogene Holz.

18) Das mit Salzsäure behandelte Holz wurde mit siedendem Wasser gewaschen; die ersten Waschwasser waren gelb, die letzten farbelos und fällten die salpetersaure Silberauflösung nicht. Dieses Holz hatte nur noch eine kaum wahrnehmbare Rosenfarbe; ich mögte sehr geneigt seyn zu glauben, daß die kleine Menge farbender Materie, welche dasselbe zurückhalt, mit der vegeto - animalischen Substanz, welche fast in allen salzigen Theilen der Pflanzen befindlich ist, verbunden sey; die Alkalien, mit denen man dasselbe in Digestion setzte, schienen nicht die Farbe wegzunehmen. Sie erhielten bloß einen leichten gelben Anstrich.

19) Ich destillirte das Holz, welches in der Salzsäure gelegen hatte, um zu sehen, ob es mit Saure verbunden sey; der Sorgfalt ungeachtet aber die ich anwandte, um diese Saure in den Producten der Operation zu finden, konnte ich darin doch keine Spur davon entdecken. 100 Theile sehr trocknen Holzes gaben: 1.) farbenloses Wasser; 2.) eine citrongelbe Flüssigkeit; 3.) ein orangefarbiges Oel; 4.) ein braunes im Wasser zu Boden sinkendes Oel; 5.) ein concretes schwarzes Oel; alle diese Producte waren sauer; sie entwickelten ein wenig flüchtiges Alkali, als man sie mit Kali vermischte; 6.) eine Kohle, welche die Form des destillirten Holzes hatte, und die 18 $\frac{1}{2}$ wog.

20) Wenn es wahr ist, wie Fourcroy und Vanquelin versichern, daß der kohlensaure Kalk in der Asche des Flossholzes von der Zersetzung des klee-sauren Kalkes herrührt; so darf man keinen Kalk mehr in der Asche des lange Zeit mit einer Säure digerirten Holzes finden; und dieß ist das Resultat, welches ich von dem mit Salzsäure ausgezogenen Campechholzes erhalten habe; die wenige Asche, welche es gegeben, bestand aus Kieselerde, mit einem Atom Kalis und fast unmerklichen Spuren von Kalk verbunden.

§. II.

Analytische Untersuchung des wässerigen Campechholzextractes.

21) Die vorhergehenden Versuche hatten mich nicht alle die Körper kennen gelehrt, welche sich mit der farbenden Materie auflösen konnten, wenn man das Wasser auf Campechholz anwandte: sie hatten hauptsächlich den Zweck die Natur der Substanzen zu bestimmen, welche einen Theil der Farben am Holze fixiren und vermöge ihrer Affinität der auflösenden Kraft des Wassers widerstehen. Um diese angefangene analytische Arbeit zu beendigen, mußte das farbende Princip getrennt werden von den Körpern, mit welchen es in dem wässerigen Campechholzextract verbunden war.

I. Artikel.

Wirkung des Bleioxyds auf die wässrige Infusion des Campechholzes.

22) Ich ließ mehrere Litres Wasser mit 60 Grammen Bleiglättenpulver sieden, um alles etwa

darin befindliche Auflösliche auszuziehen. Das Wasser zeigte nur Spuren von kohlensaurem Blei, dessen Gegenwart weit bemerkbarer durch die Campechholzinfusion, als durch geschwefeltes Wasserstoffgas gemacht wurde. Das auf diese Weise ausgewaschene Bleioxyd wurde mit den Campechholzinfusionen in Contact gebracht, bis es sie nicht weiter entfärbte; in diesem Zustande konnte man es als mit der färbenden Materie gesättigt, betrachten. Alle entfärbten Infusionen hatten noch denselben Geruch, wie das Holz; sie wurden zusammengegossen und destillirt; das riechende Princip ging in die Vorlage über, und das was zuletzt überdestillirte, hatte den Geruch wie Erdschwamme. Es ist wahrscheinlich, daß dieses Destillat Essigsäure enthielt; doch stellte ich keine Untersuchungen darüber an.

23) Die in der Retorte concentrirte Flüssigkeit hatte eine leicht citrongelbe Farbe, einen faden Geschmack; sie reagirte gegen das Lackmuspapier nicht sehr sauer; sie war dick; sie enthielt einige weiße Flocken: mittelst klessauren Ammoniums setzte sie *klessauren Kalk* ab, und mittelst salzsauren Platins ein *dreifaches kalihaltiges salzsaures Platinsalz*. Diese beiden Basen waren an Essigsäure gebunden, denn als man verdünnte Schwefelsäure in die Flüssigkeit goß, welche jene enthielt, entwickelte sich ein schwacher Essiggeruch. Die aufs Neue in einer Porzellanschale concentrirte Flüssigkeit, setzte einige Flocken ab, und an den Seiten des Gefäßes weiße wie erdige Cirkel. Man überließ sie sich darauf während einigen Tagen selbst: sie setzte keine Krystalle ab, sie bedeckte sich mit einer elastischen Haut, und überzog endlich den Boden der Abrauchschale

mit einer glänzenden Materie, welche die Feuchtigkeit der Luft an sich zog. Dieser Rückstand wurde zum Theil vom Wasser wieder aufgelöst; die filtrirte Flüssigkeit wurde durch Galläpfeltinctur *), durch Alkohol und durch essigsaures Blei gefällt; durch Verdunstung gab es aufs Neue Flocken. Nach diesen Eigenschaften urtheile ich, daß er vegeto-animalische Materie und vielleicht ein wenig Gummi enthalte.

Es folgt aus diesen Thatsachen, daß die durch Bleiglätte entfärbte Flüssigkeit enthielt: *flüchtiges Oel, essigsaures Kali und Kalk, und vegeto-animalische Materie.*

2. Artikel.

Wirkung der Auflösungsmittel auf das wässerige Campechholzextract.

A. Analytische Prüfung.

24) Der vorhergehende Versuch bewies nicht, daß sich nur allein das farbende Princip mit der Bleiglätte verbunden habe; es war selbst natürlicher das Gegentheil zu vermuthen, wenn man sich der Verwandtschaft dieses Oxyds zu einer großen Anzahl von Körpern erinnert. Es schien mir, wenn diese Meinung gegründet wäre, daß lediglich Auflösungsmittel als die einzigen Reagentien zur Absonderung des farbenden Principes tauglich seyn möchten, und zwar aus dem Grunde, weil die metallischen Oxyde und die anderen Basen, welche mit demsel-

*) Dieser Niederschlag kommt zum Theil auf Rechnung des essigsauren Kalks.

ben wenig auflösliche Verbindungen bilden, sich nach Art des Bleioxyds verhalten würden. Der Alkohol war das erste Auflösungsmittel, welches ich anwandte.

Mittelst Alkohols.

25) (a.) Ich nahm 5 Grammes trockenen Extracts gegen 100 Grammes Alkohol. Nach viertägiger Maceration goß ich die Flüssigkeit ab und ließ sie in einer völlig reinen Platinschale verdunsten. Als die Flüssigkeit die Consistenz eines klaren Syrups erhalten hatte, nahm man, sie gegen das Licht gehalten, kleine krystallinische Flitterchen darin wahr. Ich goß Wasser in die Flüssigkeit; es bildete sich ein Niederschlag, der sich wieder auflöste bei Anwendung der Wärme. Ich verdunstete sie; nach der Concentration bildeten sich viel *Krystalle, welche das Sonnenlicht mit viel Kraft reflectirten.* Als ich die Verdunstung für hinlanglich hielt, suchte ich die krystallinische Substanz von der Mutterlauge zu trennen. Vergebens bediente ich mich zu diesem Behufe des Wassers; als ich diese Flüssigkeit in das Gefäß goß, bildete sich auf der Stelle ein Niederschlag, welcher sich mit den Krystallen vereinigte und verhinderte, diese im Zustand ihrer Reinheit zu erhalten. Der Alkohol brachte mich vollkommen zu meinem Ziel; ich goß davon etwas zu der concentrirten Flüssigkeit, und brachte das Ganze auf ein Filtrum: es ging eine braune Mutterlauge hindurch, welche ich später prüfen werde.

(b.) Ich wandte noch 100 Grammen Alkohol auf den Rückstand an, welcher vom Alkohol (a.) nicht war aufgelöst worden. Nach einer 6tägigen Maceration goß ich ihn ab. Ungeachtet diese Flüssig-

keit viel weniger aufgelöst enthielt, als die vorhergehende, so hatte sie doch eine dunklere Farbe; sie war brauner; das davon erhaltene Extract war zum Theil in Wasser auflöslich. Die verdunstete Auflösung bedeckte sich mit braunen Häutchen, trübte sich beim Erkalten, und setzte eine sahe Materie ab, wie Fett, welche eine orangebraune Farbe hatte. Was in der Auflösung zurückblieb, hatte eine helle Orangefarbe. Der in Wasser unauflösliche Antheil war weit brauner, als der darin auflösliche.

(c.) Ich wandte noch 50 Grammen Alkohol auf den Rückstand an, der vom Alkohol nicht aufgelöst worden war (b.). Nach 3 Tagen filtrirte ich die Flüssigkeit; sie war der vorhergehenden analog, nur, daß die Orangefarbe immer mehr und mehr abnahm, und durch eine braune ersetzt wurde.

(d.) Ein 4ter und 5ter geistiger Auszug zeigt dieselben Resultate.

(e.) Der in Alkohol unauflösliche Rückstand wurde gróstentheils vom heißen Wasser und siedenden Alkohol aufgelöst, wenn man ihn in großer Menge anwandte. Diese Auflösungen hatten eine braune Farbe.

26) Es folgt aus diesen Versuchen, daß das wasserige Campechholzextract zwei *färbende Substanzen* zu enthalten scheint, nämlich *eine in Alkohol und Wasser auflösliche, welche jene Flüssigkeiten orangeroth färbt, und eine braune, sehr wenig auflösliche*. Aber wenn man mit organischen Stoffen zu thun hat, deren Natur durch die Agentien, welche zu ihrer Analyse angewandt werden, sich leicht verändert, so muß man, um die Veränderungen, welche sich ereignen, beurtheilen zu können, die Analyse an

verschiedene Weise abändern; wenn dann die Resultate übereinstimmen, so kann man fest überzeugt seyn, daß die Reagentien eben keine bemerkbaren Veränderungen in der Natur der Gemische, welche man prüft, hervorgebracht haben, und es sind folglich die Körper, welche man abgeschieden hat, gerade von der Beschaffenheit, als sie in der analysirten Substanz existirten. Diese Betrachtungen bestimmten mich, das Campechholzextrakt mit Aether, Schwefelsäure und Wasser zu analysiren.

Mittelt Schwefeläthers.

27) 5 Grammen mit 80 Grammen Aether behandelten Extrakts des Campecheholzes gaben, nach einer zweitägigen Maceration eine Flüssigkeit von Orangenfarbe, welche weit klarer war, als die mittelst angewandten Alkohols in der Operation (25. a.). Diese Flüssigkeit gab bei der Verdunstung schöne Krystalle, und die Mutterlauge war weit weniger dunkel, als jene, wovon oben die Rede war. Der Aether verhielt sich auf ähnliche Art, wie der Alkohol, nur daß er auf die braune Materie weniger Wirkung zu machen schien.

Mittelt Wassers.

28) Ein angestellter Versuch überzeugte mich, daß das Wasser sich nach Art des Aethers und Alkohols verhielt; denn als ich in einem Versuche mit dieser Flüssigkeit einen Extrakt behandelte, welcher bei der ersten Verdunstung keine Krystalle gegeben hatte, schied ich davon braune Materie und erhielt eine Flüssigkeit, welche viel Krystalle nach der Concentration gab.

B. *Analyse des Campechholzextractes.*

29. Nach den vorhergehenden Versuchen konnte ich nicht mehr bezweifeln, daß das Campechholz-extract vorzüglich aus einer krystallisirbaren in Wasser lösbaren Substanz und einer Materie, welche nur mittelst jener auflöslich wurde, weil sie ihre Auflösbarkeit in dem Verhältnisse verlor, in welchem man die krystallisirbare Substanz entzog, zusammengesetzt sey *). Zu Folge dieser einmal dargethanen Thatsache, glaubte ich, das Holz in einer sehr gelinden Wärme behandeln zu müssen, um von der wenig auflöslichen Materie so wenig als möglich auflösen zu können; demnach digerirte ich das Holz bei einer Temperatur von 50 bis 55°. Nach 8 Stunden filtrirte ich den Liquor: er hatte eine orangerothe Farbe, wenn man ihn in der Sonne betrachtete, wurde man kleiner in der Flüssigkeit schwimmender Krystalle gewahr.

30) Die vorhergehende Flüssigkeit bedeckte sich bei der Verdunstung mit kleinen Blättchen, welche nicht glänzten, die aber doch krystallisirt zu seyn schienen; als sie bis zur Syrupconsistenz gebracht war, gab sie viele Krystalle; ich liefs sie noch mehr eindicken und schüttete den trockenen Rückstand in 56 gradigen Alkohol. Nach Verlauf von 48 Stunden filtrirte ich ihn; es blieb auf dem Filtrum eine *kastanienbraune Materie zurück*, worauf ich Alkohol gofs, um alle Flüssigkeit hinwegzuschaffen, mit wel-

*) Aus dem Vorhergehenden folgt, daß noch eine dritte Substanz, welche in Alkohol und Wasser auflöslich ist, in dem Extracte befindlich sey.

cher dieselbe macerirt war. Die filtrirte Flüssigkeit wurde verdunstet; als sie anfang sich zu verdicken, goß ich eine kleine Quantität Wasser darauf, worauf sich augenblicklich eine Menge *kleiner Krystalle* bildeten, welche die Oberfläche der Flüssigkeit in Gestalt eines goldgelben Häutchens belegten. Das Wasser kann auf eine dreifache Weise zur Krystallisation des auflöslchen Principis beitragen; erstens indem es sich mit demselben verbindet, zweitens indem es die auflösende Kraft des Alkohols schwächt, und drittens indem es diesem die Entweichung durch Verdunstung verstattet. Ich ließ die Flüssigkeit langsam verdunsten, und überließ sie sich darauf selbst. Nach 24 Stunden goß ich die Mutterlauge ab, goß Alkohol auf die Krystalle, brachte sie auf ein Filtrum und wusch sie mit Alkohol bis die Spülflüssigkeit mit einer völligen Orangefarbe durchlief; die verdunstete Mutterlauge gab Krystalle und eine Flüssigkeit, welche nicht krystallisiren wollte.

31) Ich werde nach und nach *die kastanienbraune Materie, und die Mutterlauge, worin sich die Krystalle gebildet hatten*, untersuchen; was die letzteren anlangt, so werde ich nur im Vorbeigehen davon sprechen, weil sie der Gegenstand des zweiten Theils dieser Abhandlung seyn müssen.

Prüfung der kastanienbraunen Materie.

32) 12 Decigrammen dieser Materie wurden mit $\frac{1}{2}$ Litre Wasser in Digestion gestellt. Nach mehreren Stunden goß ich das Ganze auf ein Filtrum, und erhielt eine braunrothe Flüssigkeit. Ich verband die Substanz, welche sich nicht aufgelöst hatte, mit $\frac{1}{2}$

Litres siedenden Wassers, welche in 5 Portionen getheilt war; darauf brachte ich die Substanz auf ein Filtrum, und liess sie nach und nach mit $1\frac{1}{2}$ Litres in 5 Portionen getheiltes Wasser sieden. Die letzten Wasser waren farblos nach einer 10 Minuten langen Aufkochung. Das erste $\frac{1}{2}$ Litre soll unter dem Namen: erste Abkochung; das zweite unter dem Namen: zweite Abkochung; und endlich die $1\frac{1}{2}$ Litre unter dem Namen: dritte Abkochung, geprüft werden.

53) Die im Wasser unauflösliche Materie wog ohngefähr 7 Centigrammen; sie hatte eine glänzend schwarzbraune Farbe; als man sie mit ein wenig Wasser auf einer Glasscheibe zusammenrieb, so erschien sie bei Refraction mit rothgelber Farbe. Sobald man einen Tropfen Schwefelsäure darauf goss, wurde sie roth. Sie wurde in der Kälte durch Salpetersäure von 32 aufgelöst und die Auflösung war rothlichgelb rousse. Kaltes Wasser wirkte nicht darauf; kalter Alkohol nahm eine kleine Portion davon in sich und farbte sich gelbbraun.

Ich hätte gern gewünscht, sie einer grossern Anzahl von Versuchen zu unterwerfen; allein die kleine Quantität, welche ich zu meiner Disposition hatte, zwang mich, meine Versuche auf die angeführten einzuschränken; sie reichen übrigens hin, um die grosse Verwandtschaft dieser Materie zum krystallisirbaren Farbestoff zu beweisen, weil, der vielen Auslaugungen ungeachtet, sie stets eine kleine Quantität zurückbehielt, welches sich durch die Rosenfarbe verrieth, die die Schwefelsäure ihm ertheilte. Ich bin sehr geneigt zu glauben, dass sie auch thierische Materie enthielt, allein in sehr geringer Menge.

34) Ich kehre zu den Abkochungen der kastanienbraunen Materie zurück. 1ste *Abkochung*. Geschmack: ein wenig adstringirend und bitter; die Leimausslösung sehr gut fallend *); sich beim Erkalten nicht merklich trübend; allein sich stark trübend, nachdem man sie concentrirt hat, und sich wieder mit Häutchen bedeckend, welche die Lichtstrahlen mit vieler Kraft zurückwerfen. Ich ließ sie bis zur Trockne verdunsten; ich brachte den Rückstand mit Aether in Maceration. Dieser erhielt eine Orangefarbe, die etwas ins braune fiel; ich ließ ihn verdunsten. Gegen das Ende der Verdunstung fügt ich ein wenig Wasser hinzu; es bildete sich ein öliges Häutchen, und beim Erkalten, sonderte sich eine *orangeröthe Materie* daraus ab. Was in der Auflösung zurückblieb, wusch nur von diesem durch mehr *auflöslichen Princip* ab, und näherte sich sehr der *Mutterlauge* von der ich bald sprechen werde.

Der in Aether unauflösliche Rückstand, gab allmählig mit mehreren $\frac{1}{2}$ Litres Wasser behandelt, braune Brühen, welche *auflösliches Princip* enthielten, und *braune unauflösliche Materie*, derjenigen gleich, welche ich im vorhergehenden beschrieben habe (53). Die letzten Brühen enthielten, verhältniß-

*) Die beständig von mir angewandte Leimausslösung war mit 1 Gramme Fischleim und 40 Grammen Wasser gemacht. Bei den vegetabilischen Analysen muß man sich hüten, den im Handel vorkommenden Tischlerleim anzuwenden, weil dieser immer alkalische Salze enthält, welche die Verbindung der Gallerte und der adstringirenden Materie hindern können sich niederschlagen.

mässig zum auflöslichen Princip, mehr braune Materie, als die erstern.

56) *2te Abkochung. 1ster Theil.* Röthlich-braun, den Fischleim trübend, und nach Verlauf einiger Zeit fallend.

2ter Theil. Weniger gefärbt als die vorhergehende; etwas röthlicher; kaum die Leimauflösung trübend.

3ter Theil. Weniger gefärbt als die vorhergehende; auf die Gallerte gar nicht wirkend.

4ter und 5ter Theil. Weit weniger gefärbt, als der 3te Theil; ohne Wirkung auf die Gallerte.

Nach Verlauf von 24 Stunden ging die röthliche Farbe dieser Abkochungen ins Braune über und es sonderte sich ein brauner Niederschlag ab, der von der *unauflöslichen braunen Substanz* nur durch einen größern Gehalt an auflöslicher Materie abwich; was in der Auflösung blieb, unterschied sich von dem Bodensatz nur durch einen größern Gehalt der letztern.

Diese *zweite Abkochung* hatte mit denen des in Aether unauflöslichen Rückstandes die größte Analogie (55).

Die *dritte Abkochung* zeigte dieselben Erscheinungen als die vorhergehende; nur dafs sich die braune Materie in weit größerer Menge als das auflösliche Princip darin befand.

Prüfung der Mutterlauge:

38) Die Mutterlauge, von welcher man das auflösliche krystallinische Princip erhalten hatte, und von der man die Krystalle durch Verdunstung und Alkohol nicht trennen konnte, war roth-braun ge-

färbt; sie hatte einen süßen adstringirenden und bitteren Geschmack; sie wurde zur unkrystallisirten Masse wenn man Leimauflösung dazu goß. Die Krystalle als das färbende Princip betrachtend, von dem die Mutterlauge augenscheinlich viel enthält, mußte ich natürlich glauben, daß die Mutterlauge keine Krystalle gebe, weil das färbende Princip in einer Verbindung befindlich sey, welche sich der Krystallisationskraft, der sonst die Moleculs folgen würden, widersetzt; und ich mußte zugleich bemüht seyn, ein Verfahren aufzufinden, durch welches diese Verbindung getrennt würde. Vergebens liefs ich, um dieß zu erlangen, die Mutterlauge bis zur Trockenheit verdunsten; vergebens behandelte ich den Rückstand mit 40° Alkohol; ich erhielt eine vollkommene Auflösung und schloß, daß der Alkohol eine zu starke Wirkung auf die Bestandtheile der Verbindung ausübe, als daß es möglich sey, sie durch seine Zwischenkunft zu trennen; und daß Auflösungsmitel angewandt werden müßten, welche eine sehr verschiedene Wirkung auf die einzelnen Bestandtheile äusserten. Da mich die Erfahrung gelehrt hatte, daß das kalte Wasser die braune Materie nicht auflöste, (33) so wandte ich diese Flüssigkeit und darauf den Aether an.

Mit Wasser.

39) 3 Grammen Mutterlauge werden bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand gepulvert und mit 165 Grammen Wasser 30 Stunden lang in Maceration gestellt. Das abgegossene und filtrirte Wasser war von orangeröthlich - brauner Farbe, von süßem adstringirenden und bitteren Geschmack; es wurde

verdunstet. Als es bis zum dritten Theil seines ursprünglichen Raums verdunstet war, bildete sich auf der Oberfläche ein goldgelbes Häutchen. Man setzte die Verdunstung noch mehr fort, und überließ die Materie sich selbst während 24 Stunden: hierauf wandte man Alkohol an, und trennte eine große Anzahl Krystalle, welche sich in einer Mutterlauge gebildet hatten, derjenigen analog, welche der Prüfung unterworfen war. Hieraus folgt, daß das Wasser aus der Mutterlauge eine wenig lösbare Materie geschieden hatte, welche das färbende Princip zu krystallisiren verhinderte, und daß ein Theil dieser, durch Hülfe jenes färbenden Princip in Wasser aufgelöset, Materie den Stoff hindere völlig zu krystallisiren.

40) Der Rückstand, welcher nicht vom kalten Wasser war aufgelöst worden, war orange-braun gefärbt; er wog 12 Decigrammen; er wurde auf ein Filtrum gebracht und mit $\frac{1}{4}$ Litre siedenden Wasser gewaschen, welches in 6 Theile vertheilt war.

1ster Theil. Farbe: orange-braun, sich beim Erkalten etwas trübend; Geschmack: adstringirend, süß und bitter; die Leimanflösung sogleich fallend.

2ter Theil. Dieselben Eigenschaften, als der vorhergehende zeigend, allein in einem minderen Grade.

3ter Theil. Viel branner als der zweite; die Gallerte trübend, und sie nach mehreren Minuten fallend.

Diese 5 mit einander verbundenen und in ein heißes Sandbad gestellten Brühen, klärten sich auf, bedeckten sich durch Verdunstung mit Häutchen

und setzten beim Erkalten eine Materie von orangebrauner Farbe ab.

4ter Theil. Obgleich weniger Materie enthaltend, als die vorhergehenden, war es doch dunkler von Farbe; die Gallertauflösung wurde schwach getrübt.

5ter Theil. Dieselbe Eigenschaft in einem weniger auffallenden Grade; nur war die Farbe etwas brauner.

6ter Theil. Weit brauner als die vorhergehenden; nur sehr schwach die Gallertauflösung trübend.

Diese verdunsteten Brühen gaben eine Flüssigkeit, welche sich vor den erstern Brühen nur durch eine braunere Farbe auszeichneten; sie fällte die Gallertauflösung sehr gut und gab mit Schwefelsäure eine Rosenfarbe.

41) Der im vorerwähnten $\frac{1}{2}$ Litre Wasser unlösliche Rückstand, wurde mit 2 Litres in 6 Portionen getheilten Wassers gekocht. Diese Brühen waren ein wenig röthlich; der Rücksand wog weniger als 5 Centigr.; er war umbrabraun gefärbt. Nachdem man ihn mit 1 Litre Wassers hatte kochen lassen, färbte er es schwach; in diesem Zustande schien er mir der braunen Materie ähnlich, welche von der kastanienbraunen Materie erhalten war.

42) Die Materie, welche von der Mutterlauge durch kaltes Wasser geschieden war, schien mir von der kastanienbraunen Substanz nur durch eine größere Menge auflöslicher färbender Principe abzuweichen (und vielleicht durch etwas weniger alkalische

Substanz) *). Die drei ersten Brühen gaben ein Extract, welches demjenigen sehr glich, das man von der kastanienbraunen Materie mittelst Aether erhielt.

Mit Aether.

43) 3 Grammen Mutterlauge wurden verdunstet, im trockenen Zustand, worin sie den mit Wasser behandelten völlig gleich waren, gepulvert und mit 115 Grammen Aether in Maceration gestellt. Nach 30 Stunden filtrirte man ihn; er wurde verdunstet; am Ende der Verdunstung fügte man etwas Wasser hinzu. Man erhielt eine Flüssigkeit, welche weniger Krystalle gab, als die mit Wasser behandelte Mutterlauge; diese Krystalle, ließen sich nicht von der Mutterlauge durch Alkohol absondern; ich ließ die Flüssigkeit verdunsten und erhielt 19 Decigr. Extract; diesen brachte ich mit 78 Grammen Aether zusammen. Nach 24stündiger Maceration wurde der Aether abgegossen von einem leichten Rückstande, welcher nichts als die braune Materie war mit etwas auflöslicher farbender Substanz verbunden. Die Flüssigkeit, welche keine Krystalle absondern wollte, wurde bis zur Trockne verdunstet. Man konnte aus dem Rückstande nur nach einer zweckmäßigen Behandlung mit Wasser Krystalle erhalten; bei jeder Behandlung sonderte sich etwas braune Materie ab. Die angewandte Menge Wassers verhielt sich zu der Menge des Extractes wie 50 zu 1.

*) Dieß habe ich durch Versuche gefunden: 5 Decigr. dieser Materie haben mir keine 2 Centigr. Asche gegeben, anstatt 5 welche die kastanienbraune Materie lieferte.

44) Man brachte zu dem in Aether unauflöslichen Rückstand aufs Neue 115 Grammen Aether. Nach 24stündiger Maceration goß man ihn ab, und ließ ihn verdunsten; man erhielt nur 2 Decigrammen trockenen Extract. Während der Verdunstung bedeckte sich die Flüssigkeit mit einem, dem Anscheine nach, öeligen Häutchen, trübte sich stark beim Abkühlen und setzte eine orangerothe Materie ab, welche dem in Aether auflöslichen Theil der Kastanienbraunen Materie glich.

45) Der in Aether unauflösliche Theil verhielt sich gleich einer Verbindung des auflöslichen Princip mit Ueberschuß der braunen Materie.

46) Nachdem die Bestandtheile des Campecheholzextrakts bestimmt waren, blieb mir zu erforschen übrig, mit welchem dieser Bestandtheile die salzfähigen Basen, welche ich im Vorhergehenden erkannt und mittelst Weingeist abgeschieden hatte, verbunden seyen.

20 Decigrammen der kastanienbraunen Materie verwandelten sich in 2 Decigrammen Asche, woraus Wasser aufnahm: 1. *kohlensaures Kali*; 2. *schwefelsaures Kali*; 3. *ätzenden Kalk's* eine kleine Portion; Salzsäure aber: 1. *Kalk*; 2. *schwefelsauren Kalk*; 3. *Alaunerde*; 4. *Eisenoxyd*; 5. *Manganoxyd*. Es blieb nur eine kleine Menge eines sehr kleinen Rückstandes zurück, welchen ich für *Kiesel-erde* auszugeben nicht wagen mag *).

*) Die Kieselerde scheint ein weit beständigerer Begleiter der Pflanzenkörper zu seyn, als die Thonerde, denn ich habe sie bei sorgfältigem Nachsuchen in allen von mir analysirten Pflanzen gefunden. Ob aber, streng genommen, die

Demnach geben 100 Theile kastanienbrauner Substanz 0,10 Asche.

20 Decigrammen ausgetrockneter Mutterlauge gaben eine wegen der geringen Menge nicht zu bestimmende Quantität Asche. Diese Asche schien mir Kali zu enthalten, ferner Kalk, Eisen und Alaunerde.

Hieraus folgt, daß die salzfähigen Basen in dem Extracte mit dem unauflöslichen Princip verbunden sind, oder vielmehr, daß sie sich, in dem Augenblick der Absonderung derselben vom auflöselichen Princip, mit jenem verbinden.

*Erklärung des angewandten Verfahrens
in der vorhergehenden Analyse.*

48) Das gefärbte Campechholzextract ist aus zwei Sustanzen zusammengesetzt, wovon die eine in Wasser auflöslich, und fähig zu krystallisiren ist, die andere hingegen nur der ersteren ihre Auflösungs-fähigkeit verdankt, und nie gänzlich von dem auflöselichen Princip getrennet werden kann. Sobald das erstere Princip in dem Campechholzextract herrscht, ertheilt es demselben alle Eigenschaften, die von der orangerothén Farbe entspringen; die Auflösung des Extracts giebt alsdann Krystalle: sie trübt sich nicht bei dem Erkalten. Wenn im Gegentheil das unauflös-

Alaunerde wirklich so oft in die Mischung der Pflanzen eingehe, als man sie gefunden zu haben angiebt, und sie nicht vielmehr in den meisten Fällen durch die angewandten Reagenzien hinzugeführt werde, scheint mir noch sehr der Untersuchung werth zu seyn. Ich habe sie, außer in dem Tabacheer, mit völliger Zuverlässigkeit noch in keiner Pflanze getroffen.

John.

lösliche Princip vorherrscht, so giebt die Auflösung keine Krystalle; sie trübt sich bei dem Erkalten und nähert sich sehr den adstringirenden Extracten.

49) Die Unmöglichkeit mittelst Wassers dem unauf löslichen Princip das auflöliche Princip ganz zu entnehmen (33), beweiset die große gegenseitige Affinität beider. Diese Verwandtschaft und die Neigung des färbenden Princip, unauf lösliche Verbindungen zu bilden; erklären es, warum diese Substanzen sich gleichzeitig mit dem Bleioxyde und wahrscheinlich auch mit andern Basen verbinden, und warum sie alsdann die Rolle eines einzigen Körpers spielen; diese beiden Ursachen machen die Analyse des Campechiholzextracts durch den Weg der Fällung ungemein schwierig, wenn nicht gar unmöglich; denn in diesem Fall muß der unauf lösliche Stoff, welcher seine Auflöslichkeit nur dem auflösbaren Princip verdankt, ihn nothwendig in seinen Verbindungen begleiten. Wenn man im Gegentheil das Extract mit Auflösungsmitteln behandelt, so streben die Kräfte seiner Elemente nicht mehr zur Hervorbringung ein und derselben Wirkung, das Auflösungsmittel wirkt mit verschiedener Verwandtschaft auf die beiden Principien, und so löset sich alsdann dasjenige auf, welcher zu der Flüssigkeit die stärkste Verwandtschaft hat. Allein die Kraft der Flüssigkeit, welche zu schwach ist, um die gegenseitige Affinität der beiden Principien zu vernichten; giebt zur Bildung zweier Verbindungen Veranlassung: einer, welche sich auflöst und einen Ueberschuß des auflölichen Princip enthält; einer andern, welche sich nicht auflöst; und einen Ueberschuß des unauf löslichen Princip enthält. Der Alkohol, der Aether

und das Wasser bewirken diese Trennung; allein jeder hat eine besondere Verwandtschaft zu den Bestandtheilen und die Scheidung ist nicht absolut dieselbe, wenn man mit diesem oder jenem Auflösungsmittel arbeitet. Was diese Trennung bewirken kann, das ist die Verbindung des größten Theils der salzfähigen Basen mit dem unauflöslichen Antheil und die Gegenwart einer gewissen Quantität animalischer Materie, welche sich mit demselben vereinigen kann.

50) Wenn man die Flüssigkeit, worin das Campechholzextract macerirt wurde, verdunsten läßt, so bestimmt die Cohasionskraft einen Theil des crystallisirbaren Principa sich auszuscheiden; allein es naht sich die Gränze, bei welcher der andere Theil nicht dieser Kraft folgen kann, aus dem Grunde, weil er mit einem kleinen Antheil der unauflöslichen Materie verbunden und weil diese Verbindung von der Art ist, daß die wechselseitige Affinität der Bestandtheile die Unauflöslichkeit des einen und die Krystallisationskraft des andern Bestandtheils überwindet.

51) Beim ersten Anblick scheint es, daß die Verbindung, woraus man nichts mehr vom krystallisirbaren Princip scheiden kann, in demselben Zustand als der Campechholzextract befindlich seyn müsse, und daß sie sich folglich zu den Auflösungsmitteln wie dieser verhalten müsse; allein die Erfahrung zeigt, daß der Alkohol daraus nichts mehr von der unauflöslichen Materie trennen kann. Es muß sich folglich bei der ersten Behandlung mehr von der unauflöslichen als von der auflöslichen Materie abgesondert haben, dergestalt daß die Mutterlauge eine weit größere Menge der letzteren, als der wässrige Extract enthält. Nach dieser Ansicht be-

greift man, daß das unauflösliche Princip, welches hier in geringer Quantität vorhanden ist, weit inniger verbunden sey; folglich muß man, um dasselbe zu trennen, ein Reagens anwenden, welches die möglichst verschiedensten Wirkungen auf die beiden Bestandtheile äußert; und daher ist, um die Scheidung zu bewirken, der Alkohol, welcher sowohl das unauflösliche als das auflösliche Princip aufnimmt, weit weniger anwendbar, als das Wasser, welches nicht das erstere auflöst *).

52) Da der Alkohol die nicht krystallisirbare Verbindung des auflöslichen und unauflöslichen Principis aufnimmt, und da er in weit größerem Verhältnisse auflöst als das krystallisirbare Princip, so sieht man, wie man durch seine Vermittlung dahin gelangt, das letztere von der ersten Verbindung zu trennen (25. a.) (30) und warum das Wasser nicht dazu dienen würde, diese Absonderung zu bewirken, weil alsdann mit dem krystallisirbaren Princip sich viel unauflösliches Princip fallen würde, und weil, wenn man viel Wasser anwendet, um das erstere aufzulösen, man viel von dem andern wieder auflösen würde.

53) Ich glaube über die Wirkung der Auflösungsmittel genug gesprochen zu haben, um sogleich zu zeigen, daß die Analyse eines Gemisches nicht so sehr von der Anzahl der Reagentien, welche man anwenden kann, als vielmehr von dem Gebrauche, den man davon machen kann, abhängt, und daß,

*) Was dazu beiträgt, diese Scheidung weniger leicht zu machen, das ist vielleicht die Abwesenheit der salzfähigen Basen.

wenn man bis jetzt mehrere vegetabilische Substanzen nicht analysiren konnte, man mehr der Art zu operiren, als der Natur der Reagentien, deren man sich bediente, die Schuld beizumessen hat.

54) Die vorhergehenden Thatsachen festgesetzt, habe ich mich überzeugt, durch einen Versuch, welchen ich sogleich anführen werde, daß die beiden Substanzen, welche das Campechholzextract bilden, in ihrer Zusammensetzung keine Veränderung erleiden, wenn sie sich mit dem Bleioxyd und wahrscheinlich auch mit den anderen metallischen Basen verbinden. Ich nahm die Verbindung aus Silberglätte und färbender Materie, welche in dem oben (22.) beschriebenen Versuche gebildet waren. Ich brachte sie mit sehr verdünnter Schwefelsäure in Verbindung. Es bedurfte 4 Monate, um allen Ueberschuß der Säure verschwinden zu machen. Nach Verlauf dieser Zeit goß ich die Flüssigkeit ab, und bemerkte, daß sich an den Seiten der Gefäße eine schwarze Rinde gebildet hatte, auch einige in der Flüssigkeit schwimmende schleimige Flöcken; es schien mir, daß das schwefelsaure Blei sich durch eine Verbindung von Schwefelsäure und färbender Materie roth gefärbt hatte. Ich ließ die Flüssigkeit verdunsten, es bildeten sich auf der Oberfläche derselben Häutchen der wenig auflöslichen Materie; allein bei der Concentration wurden sie wieder aufgelöst. Gegen das Ende der Verdunstung hatten sich Krystalle der färbenden orangeröthen Materie gebildet, welche mittelst Alkohols von einer braunen Mutterlauge abgesondert wurden. Diese Krystalle waren denjenigen ähnlich, welche direct aus dem mit Alkohol behandelten Extracte erhalten waren; sie wichen

nur durch eine etwas röthere Schattirung davon ab. Die Mutterlauge gab, nach der Verdunstung und Behandlung mit Wasser, braune Materie. Es folgt aus diesem Versuche, daß die krystallinische Materie sich mit dem Bleioxyd und wahrscheinlich auch mit anderen metallischen Basen verbindet, ohne eine merkliche Veränderung zu erleiden *) und daß wir folglich berechtigt sind diese Materie als ein unmittelbares Princip der Pflanzen zu betrachten, welches man stets in demselben Zustande auch mit verschiedenen Reagentien erhalten kann, und welches man endlich mittelst einer Säure aus Verbindungen trennen kann, welche sie mit Basen gebildet hat.

55) Die Mutterlauge, welche vermittlest Wassers von einem Theil der unauflöslichen Materie getrennt ist, gab mit Baryt einen blauen in Salpetersäure vollkommen auflöslichen Niederschlag; dies beweiset, daß darin keine durch Baryt bemerkbare Spur von Schwefelsäure enthalten ist. Dieses Präcipitat wurde in einer Retorte bis zum Rothglühen erhitzt; es gab einen Rückstand, der durch Schwefelsäure einen schwachen Geruch nach Blausäure entwickelte, und etwas geschwefeltes Wasserstoffgas durch reine Salzsäure. Ich bin daher geneigt, zu glauben, daß ein Atom von Schwefelsäure sich mit der färbenden Materie verbunden habe **).

*) Ich abstractire von dem Quantum, welches sich gesetzt und zur Bildung einer flockigen Materie Veranlassung gegeben hatte.

**) Ich habe mich später überzeugt, daß das Campechholz-entzug dasselbe Resultat gab; hieraus folgt, daß der

36. Kürzlich hat Herr Thomson mehrere unmittelbare Pflanzensubstanzen mit einem Namen bezeichnet, welcher von dem der Pflanze, in der man sie zum erstenmal aufgefunden hat, abgeleitet ist. Ohne zu behaupten, daß diese Begründung einer Nomenclatur frei von jeder Einwendung sey, so glaube ich doch, daß bei dem gegenwärtigen Standpunkte der Wissenschaft diese die natürlichste sey, welche man anwenden kann, um solche Substanzen zu bezeichnen, deren zu complicirte Mischung ein Hinderniß abgiebt, einen Namen von ihrer Mischung herzuleiten. Außerdem daß dieser Name keine falsche Idee veranlaßt, hat er den Vorthail von einem schon bekannten Namen derivirt zu seyn, und die Pflanze in das Gedächtniß zurück zu führen, welche durch die Analyse zuerst das Princip darbot, welches er bezeichnet. Ich schlage daher vor, der Substanz, welche dem Campechholz die charakteristischen Eigenschaften ertheilt, den Namen *Hématine* zu geben *).

eben erzählte Versuch nicht hinreicht, die Vereinigung der Schwefelsäure mit dem Extracte darzuthun.

Chev.

Wenn der blaue Niederschlag in Salpetersäure auflöslich ist, so kann es unmöglich Schwefelsäure enthalten. Vielleicht rührt der Geruch von einem Phosphorsäuregehalt her, denn auch diese kann durch die Calcination zersetzt werden.

John.

*) Von *αἷμα* Blut, welche die Wurzel des Wortes *haematoxylum* ist, wodurch man die Gattung bezeichnet, zu der das Campechholz gehört.

Chevr.

Ich bin mit den H. H. Thomson und Chevreul darüber einverstanden, und habe, ehe ich noch das Beispiel dieser

Z u g a b e.

Ich habe jüngst die Untersuchung eines Campechenholzes unternommen, welche mir einige von denen des eben erwähnten Campechenholzes abweichende Resultate geliefert hat.

Dieses Holz hatte keinen Geruch, und man konnte es in dieser Beziehung leicht mit dem Brasilienholz verwechseln.

15 Grammen wässerigen Extracts (durch Maceration erhalten) mit $\frac{1}{2}$ Litre Wasser behandelt, hinterließen 6 Decigrammen kastanienbrauner Materie. Die Portion, welche sich in Wasser aufgelöst hatte, gab durch Verdunstung viel krystallisirten Hematin.

Die kastanienbraune Materie gab 4 p. C. Asche, welche aus Kalk größten Theils bestand; der Theil des Extractes, welcher sich in Wasser aufgelöst hatte, gab mir 1,4 sehr alkalischer Asche.

Das mit Wasser ausgezogene Holz wurde mit siedendem Alkohol behandelt. Die Flüssigkeit setzt durch Verdunstung, nach vorangegangener Destillation, ölige Tropfen ab, welche beim Erkalten er-

ausgezeichneten Männer folgen konnte, mit dieser Derivation den Anfang gemacht. So habe ich den in der Alkanwurzel enthaltenen Stoff, welcher Eigenschaften der Stärke, des Schleims und Zuckers besitzt, ohne weder das eine, noch das andere zu seyn, Helenine, die von mir im Pflanzen- und Bienenwachs gefundenen Stoffe Cerin und Myricin genannt u. s. w. Was den Namen Hematin anbelangt, so scheint es mir durch die Benennung *Hæmatoxylin* zweckmäßig verbessert werden zu können. Der Name Hematin würde mehr eine rothe Substanz im Blute bezeichnen.

John.

starrten. Der Alkohol wurde verdunstet, und der trockene Rückstand mehreremal mit kaltem Alkohol behandelt. Die ersten Solutionen waren stärker gefärbt, als die letzten. Als der kalte Alkohol nicht mehr darauf wirkte, so ließ man den siedenden Alkohol wirken; dieser löste eine fettige Materie auf, welche sich in der Kälte nach Art des Wachses fällte *). Was nicht aufgelöst wurde vom Alkohol, schien mir eine Verbindung der färbenden Materie, der animalischen und öligen Substanz zu seyn.

Ich will nicht entscheiden, ob die in der Kälte aus dem Alkohol sich fallende Materie, sich von derjenigen unterscheidet, welche in kaltem Alkohol auflöslich ist, denn es ist möglich, daß der Ueberschuß der färbenden Materie die letztere hindert, sich wie die erstere auszuscheiden.

(Die Fortsetzung folgt.)

*) Auch ich glaubte Anfangs, daß dies ein Hauptcharakter des Wachses sey; allein später habe ich mich überzeugt, daß das in mehreren Pflanzen, besonders Wurzeln, enthaltene modificirte Harz, welches freilich zuweilen einen Uebergang zum Wachs macht, diese Eigenschaft ebenfalls besitzt. So ist dies der Fall mit dem in der Birkenrinde enthaltenen pulverigen Harze.

John.

Resultate einer Abhandlung
über den
Schwefelalkohol.

vorgelesen im französischen Institute

von

C L U Z E L.

(Mitgetheilt von A. Vogel in Paris).

1) **M**an kann den Schwefelalkohol des Lampadius leicht erhalten mittelst Eisenkieses und wohl durch geglühter Kohle *). Diese Verfahrungsart ist sicherer als die andere, Schwefel über in einer Porzellanhöhle rothglühende Kohle streichen zu lassen.

2) Diese Flüssigkeit hält beständig Kohle mit sich verbunden.

3) Sie ist auflöslich im Alkohol und wird daraus durch Wasser gänzlich niedergeschlagen.

4) Es ist die Grundlage des Schwefels in dieser Flüssigkeit enthalten.

5) Die röthlich braune Materie scheint eine Verbindung von Schwefel, Wasserstoff und Sauerstoff zu seyn.

*) Bekanntlich bereitete Lampadius zuerst durch Glühen des Eisenkieses mit Spänen von Fichtenholz den Schwefelalkohol, welches Verfahren, wie ich mich durch einige Versuche überzeugt habe, sehr leicht zum Zwecke führt.

6) Wenn man die Flüssigkeit des Lampadius durch eine rothglühende, Kupferstreifen enthaltende, Röhre streichen läßt: so wird sie viel leichter. Man findet dann das Kupfer mit Schwefel vereint und mit Kohle bedeckt

7) Geschweißter Wasserstoff und schwefelige Säure können wohl getrocknet, ziemlich lange Zeit in Berührung erhalten werden, ohne sich zu zersetzen.

8 Der Borax ist ein treffliches Mittel um eine Mischung von schwefeligsauerm Gas und von Kohlensäure zu zerlegen; in die-~~em~~ Falle verschwand die schwefelige Säure, sich mit dem Borax verbindend; schwarzes Manganoxyd hat dieselbe Eigenschaft.

9) Schwefelwasserstoffgas wird in hoher Temperatur zersetzt.

Druckfehler - Verzeichniß zu B. 4. Beilage I.

S. 5	Z. 4	anstatt Schottai ist zu lesen Schotti
S. 6	Z. 25	anstatt Bertinoro ist zu lesen Bertinori
S. 6	Z. 26	anstatt Catania ist zu lesen Caterina
S. 6	Z. 27	anstatt Sabelhas ist zu lesen Sabellicus
S. 7	Z. 13	anstatt p. 99 ist zu lesen p. 921
S. 8	Z. 21	anstatt Casto ist zu lesen Costo
S. 9	Z. 6	anstatt Nicentinischen ist zu lesen Vicentinischen
S. 9	Z. 13	anstatt Guillaume ist zu lesen Guillaume
S. 10	Z. 9	anstatt 539 ist zu lesen 557
S. 10	Z. 21	anstatt 18 ist zu lesen 19
S. 11	Z. 2	anstatt Braxenhofer ist zu lesen Brakenhofer
S. 11	Z. 6	anstatt Scheuchzes ist zu lesen Scheuchzers
S. 11	Z. 26	anstatt Leerswers ist zu lesen Leersners
S. 12	Z. 22	} anstatt Bepling ist zu lesen Stepling
S. 12	Z. 24	
S. 13	Z. 6	
S. 13	Z. 12	anstatt Fata ist zu lesen Tata
S. 13	Z. 18	anstatt Novellava ist zu lesen Novellara
S. 13	Z. 31	anstatt Sixena ist zu lesen Sigena
S. 13	Z. 32	anstatt dem ist zu lesen den
S. 13	Z. 32	anstatt Barbaton ist zu lesen Barbotan
S. 14	Z. 5	anstatt Pehiswood ist zu lesen Petriswood
S. 14	Z. 28	anstatt Julian ist zu lesen Juliac
S. 15	Z. 15	anstatt Easo - Norton ist zu lesen East - Norton
S. 15	Z. 31	anstatt fevries ist zu lesen fevrier
S. 16	Z. 22	anstatt Charsonille ist zu lesen Charsonville.

A u s z u g
des
meteorologischen Tagebuchs
zu
S t. E m m e r a n
in
Regensburg.

Januar, 1812.

Mo- nats- Tag.	Barometer.				
	Stunde.	Maximum.	Stunde.	Minimum.	Medium.
1.	10 F.	27'' 1''', 86	8 A.	27'' 1''', 35	27'' 1''', 60
2.	3 F.	27 1, 05	6 A.	27 0, 17	27 0, 64
3.	11 F. 10 A.	27 0, 18	3 A.	26 11, 35	26 10, 91
4.	10. 11 F.	27 0, 66	9 A.	26 10, 51	26 11, 89
5.	1 1/2 F.	26 9, 80	7 A.	26 8, 29	26 9, 09
6.	10 A.	26 10, 60	3 F.	26 9, 52	26 10, 34
7.	4 1/2 F.	26 10, 74	7 A.	26 9, 98	26 10, 22
8.	9 A.	26 11, 99	5 F.	26 9, 83	26 10, 71
9.	9. 11 A.	27 3, 07	5 F.	27 1, 04	27 2, 73
10.	11 F.	27 3, 76	6 F.	27 3, 06	27 3, 42
11.	4 F.	27 2, 59	9 A.	26 11, 81	27 1, 22
12.	4 F. 9 A.	26 10, 12	2 A.	26 9, 74	26 9, 94
13.	6 F.	26 9, 08	3 A.	26 8, 03	26 8, 58
14.	9 A.	27 2, 00	5 F.	26 9, 71	27 0, 24
15.	5 F.	27 1, 95	7 A.	27 0, 10	27 0, 93
16.	11 A.	27 2, 31	1 F.	27 0, 57	27 1, 28
17.	9 A.	27 3, 00	5 F.	27 2, 37	27 2, 60
18.	10 A.	27 3, 86	1 F.	27 3, 02	27 3, 38
19.	5 F.	27 3, 72	10 A.	26 10, 93	27 2, 16
20.	10 1/2 A.	26 8, 94	7 F.	26 7, 36	26 8, 05
21.	11 A.	26 9, 20	6 F.	26 8, 13	26 8, 52
22.	10 A.	26 10, 03	4 F.	26 9, 45	26 9, 73
23.	10 A.	27 0, 10	5 F.	26 10, 23	26 11, 15
24.	10 A.	27 1, 60	4 F.	27 0, 18	27 0, 76
25.	9 A.	27 3, 65	5 F.	27 1, 95	27 2, 85
26.	9 A.	27 4, 23	2 A.	27 3, 96	27 4, 09
27.	11 F.	27 4, 67	5 A.	27 4, 10	27 4, 36
28.	6 F.	27 3, 64	10 1/2 A.	27 1, 81	27 2, 75
29.	11 F.	27 1, 49	11 A.	26 11, 21	27 0, 55
30.	11 F.	26 11, 67	9 A.	26 10, 66	26 11, 30
31.	11 3/4 A.	27 3, 56	2 1/2 F.	26 11, 85	27 2, 00
Im ganzen Mon.	den 27ten. F.	27 4, 67	den 20ten. F.	26 7, 36	27 0, 38

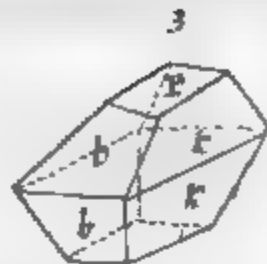
<i>Winds.</i>		<i>Thermometer.</i>			<i>Hygrometer.</i>		
<i>gr.</i>	<i>Nachm.</i>	<i>Maxim.</i>	<i>Minim.</i>	<i>Medium.</i>	<i>Ma- xim.</i>	<i>Mi- nim.</i>	<i>Me- dium.</i>
W.	SW. O.	— 5,8	— 8,3	— 7,10	651	627	638,0
.	O.	— 1,5	— 6,3	— 4,00	680	625	650,8
V.	NW.	— 6,0	— 10,3	— 8,61	674	600	625,2
D.	SO.	— 4,3	— 10,4	— 7,63	679	576	623,0
O.	O.	— 1,5	— 9,4	— 5,15	690	600	642,8
O.	SSW.	+ 1,8	— 2,6	0,00	690	597	632,4
SO.	WNW.	+ 2,0	— 2,4	+ 0,07	697	563	622,7
O.	NO.	+ 2,0	— 1,3	+ 0,12	665	532	615,4
D.	NO.	+ 2,5	— 1,7	— 0,04	664	583	633,7
O.	NNO.	+ 1,2	— 1,9	— 0,50	644	616	627,5
NW.	NW. NO	+ 1,6	— 6,0	— 1,94	713	625	679,6
.	SW.	— 0,7	— 4,6	— 3,22	657	617	636,2
W.	W.	0,0	— 4,4	— 2,30	661	590	630,6
V.	NW.	— 2,7	— 7,9	— 5,80	708	611	665,2
W.	W.	— 0,4	— 6,6	— 2,76	630	565	613,9
.	NW.	+ 2,8	— 0,2	+ 0,91	650	560	606,5
V.	NW.	+ 0,7	— 3,5	— 1,22	734	631	678,3
I.	W.	+ 2,1	— 2,2	— 0,31	636	586	607,4
I.	WNW.	+ 2,2	— 1,6	— 0,15	650	557	603,1
W.	NW.	+ 1,8	— 0,8	+ 0,19	686	550	635,1
NW.	WNW.	+ 2,5	— 1,9	— 0,52	679	620	644,8
I.	W.	+ 2,6	— 3,3	— 1,59	709	614	654,9
N.	NW.	— 2,6	— 7,8	— 5,33	705	612	660,4
V.	O.	— 2,8	— 9,0	— 6,19	683	635	657,7
D.	O.	— 0,3	— 4,7	— 2,62	665	612	640,7
D.	SO.	— 1,8	— 8,3	— 4,57	611	553	586,6
SO.	OSO.	— 5,4	— 9,8	— 7,90	622	512	568,6
O.	SO.	— 7,7	— 13,1	— 10,96	604	560	579,1
V.	W.	— 3,8	— 17,5	— 12,30	647	580	611,2
NW.	SO.	— 4,5	— 13,5	— 8,60	680	600	639,3
O.	O.	+ 1,3	— 5,8	— 1,55	638	463	582,6
.	—	+ 2,8	— 17,5	— 3,61	734	463	618,80

Witterung.

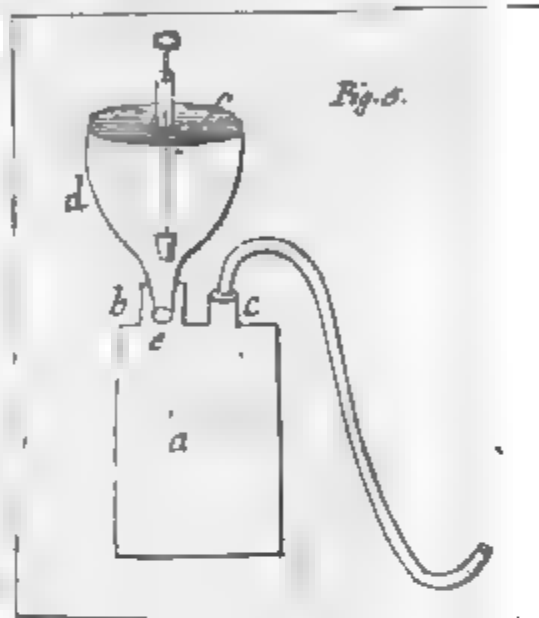
Summa
Ueber
der
Witterung

	Vormittag.	Nachmittag.	Nachts.	
1.	Trüb.	Verm. Trüb.	Schnee. Trüb.	Heitere Ta
2.	Trüb. Schnee.	Trüb.	Schon. Heiter.	Schöne Ta
3.	Heiter.	Heiter.	Hoiter.	Vermischte
4.	Heiter. Schön.	Schön.	Heiter. Schön.	Trübe Tag
5.	Trüb. Verm.	Vermischt.	Trüb.	Windige T
6.	Trüb.	Vermischt.	Schnee. Verm.	Tage mit S
7.	Vermischt.	Trüb. Wind.	Trüb. Verm.	Tage mit
8.	Vermischt.	Trüb. Wind.	Verm. Trüb.	Heitere N
9.	Trüb. Schnee.	Trüb. Verm.	Trüb.	Schöne N
10.	Trüb.	Trüb.	Trüb.	Verm. N
11.	Trüb.	Vermischt.	Schön. Tr. Wind	Trübe N
12.	Tr. Schnee. Wind.	Trüb.	Trüb.	Nächte mit
13.	Tr. Schnee. Wind.	Schnee.	Trüb. Schnee.	Nächte mit
14.	Vermischt.	Vermischt.	Trüb. Schnee.	Nächte mit
15.	Trüb. Schnee.	Schnee. Wind.	Schnee. Wind.	Betrag des
16.	Trüb. Wind.	Trüb.	Trüb.	Wassers
17.	Vermischt.	Schön.	Trüb. Nebel.	
18.	Trüb.	Trüb.	Trüb.	Herrschend
19.	Trüb.	Trüb.	Tr. Schn. Wind.	NW. und
20.	Verm. Wind.	Trüb. Wind.	Trüb. Wind.	Zahl der
21.	Trüb. Schnee.	Trüb.	Trüb. Wind.	achtungs
22.	Vermischt.	Trüb.	Vermischt.	
23.	Vermischt.	Vermischt.	Schön. Trüb.	
24.	Trüb. Schnee.	Vermischt.	Trüb.	
25.	Trüb.	Trüb.	Trüb.	
26.	Trüb. Nebel.	Trüb. Nebel.	Trüb. Wind.	
27.	Trüb. Schnee.	Trüb.	Trüb.	
28.	Trüb. Neb. Reif.	Nebel. Verm.	Heiter.	
29.	Trüb. Nebel.	Heiter.	Heiter.	
30.	Heiter. Wind.	Schön.	Schön. Trüb.	
31.	Trüb. Schnee.	Trüb.	Trüb. Nebel.	

N.B. 182.



KUPFER.

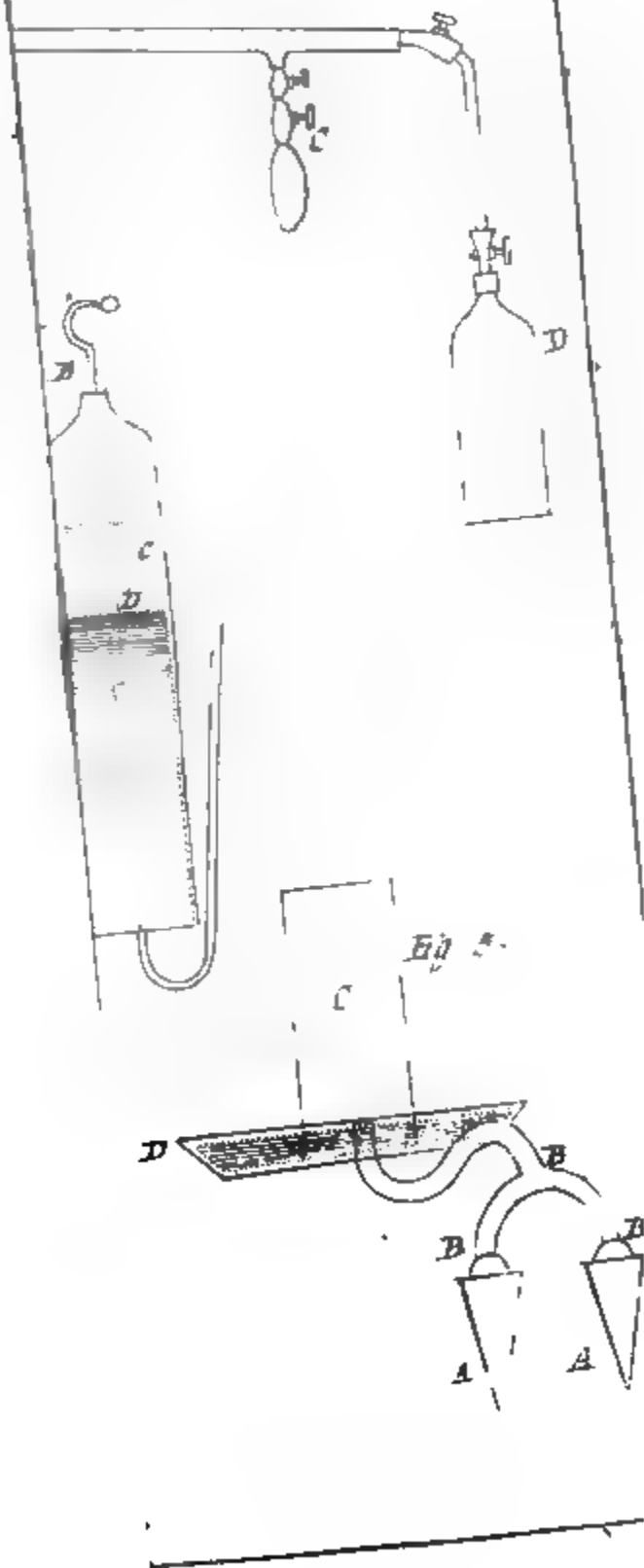


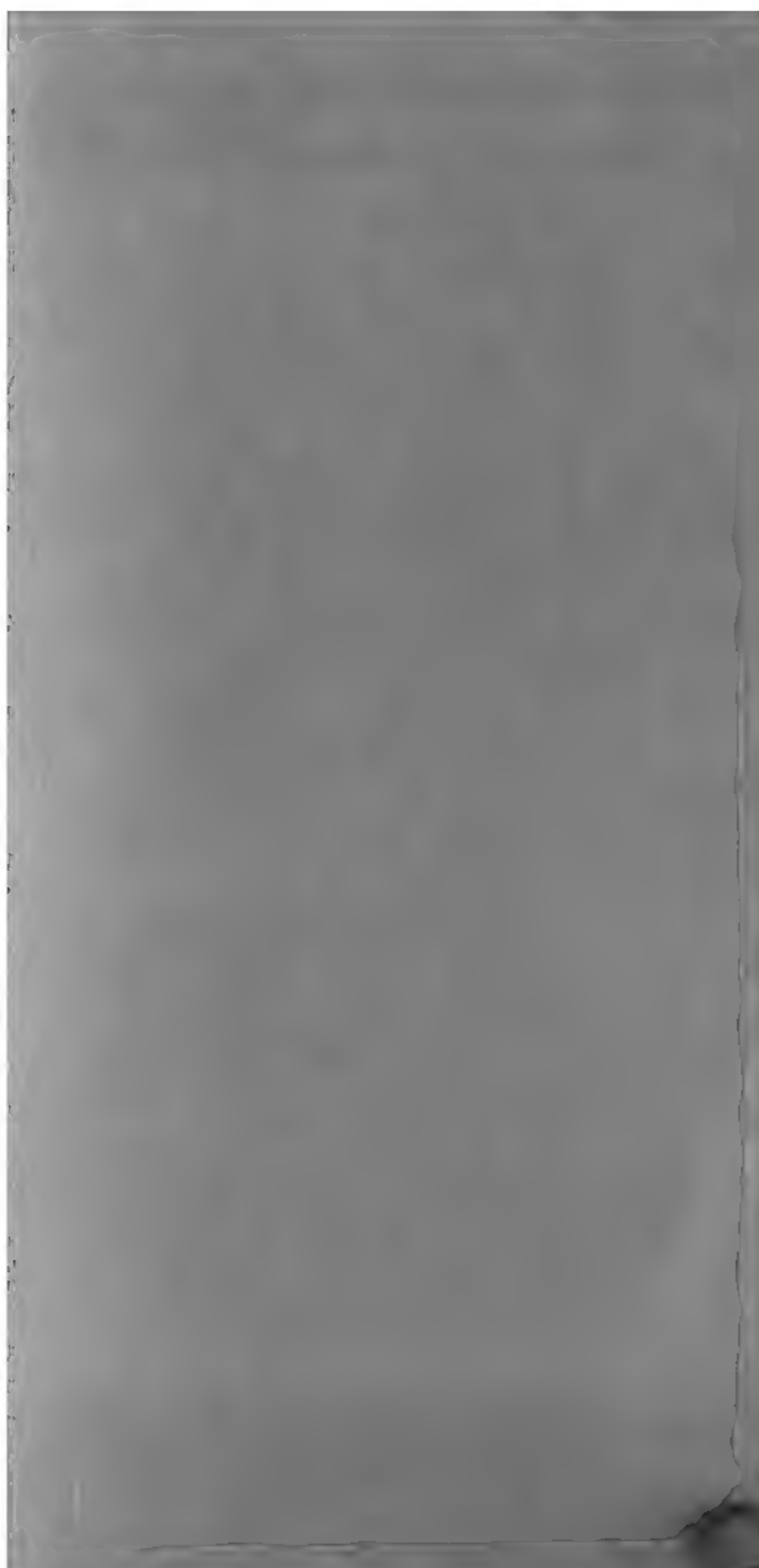
ER BARYT.



R BARYT.

Fig. 2







FEB 25 1931

